

~~F 8483~~

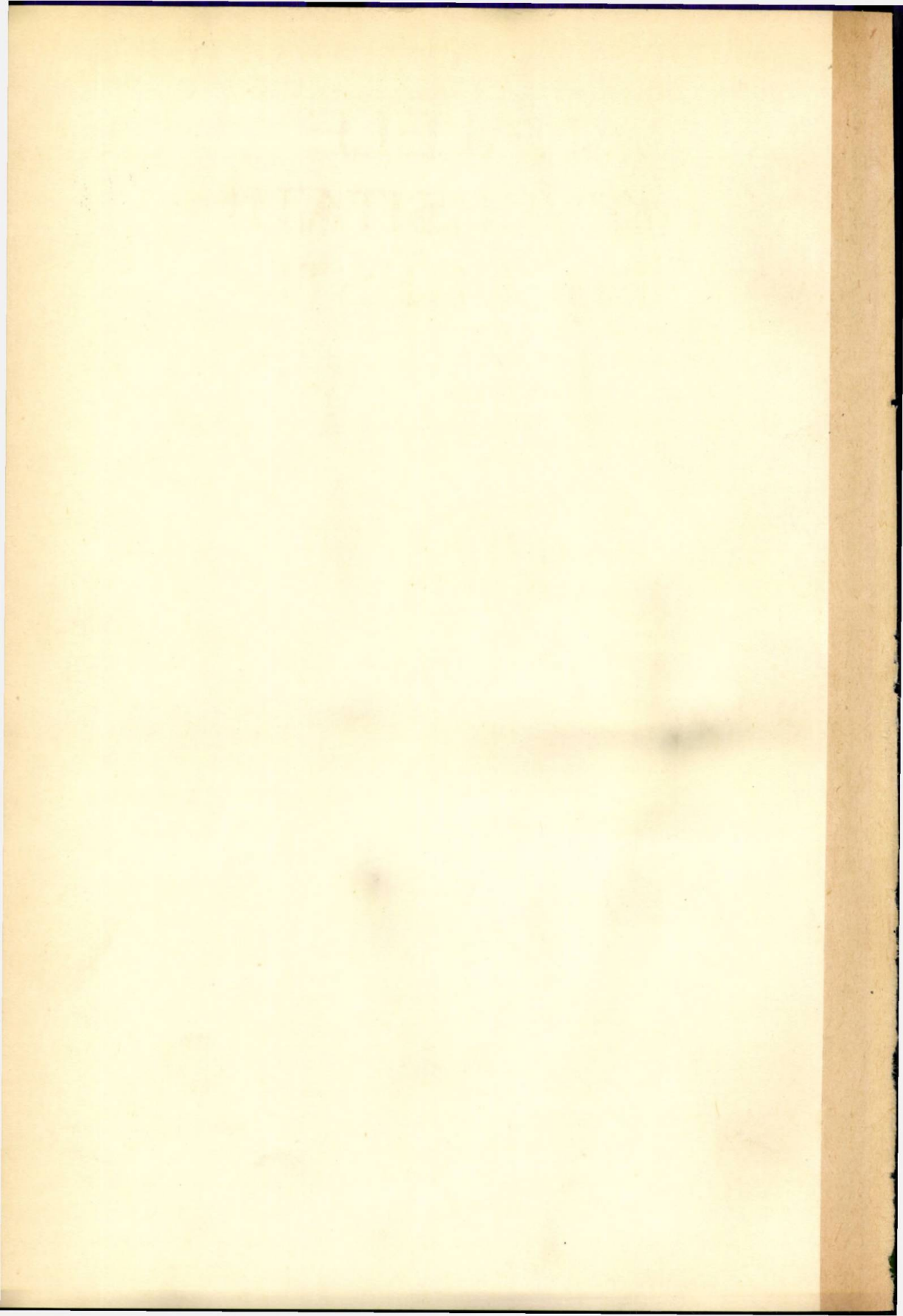
OF 1877

ANALELE UNIVERSITATII BUCURESTI

CHIMIE

ANUL XVIII — Nr. 1 — 1969

X



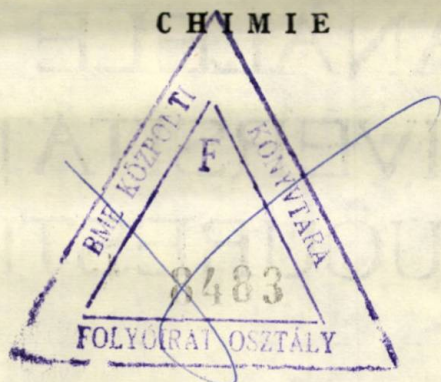
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1989



CHIMIE

ANUL XVIII — Nr. I — 1969



COMITETUL DE REDACȚIE

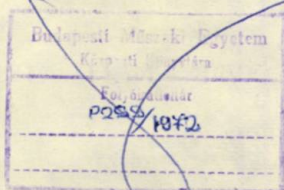
Redactor responsabil: Prof. dr. *Petre Spacu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România;
Membri: Acad. prof. *Ilie C. Murgulescu*; prof. dr. docent *Ion V. Nicolescu*;
prof. dr. docent *Grigore Popa*; prof. dr. *N. Bărbulescu*;
Secretari: Conf. dr. *Constanța Gheorghiu*.



REDACȚIA ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

B-dul Gh. Gheorghiu Dej nr. 64

Telefon 16.01.87/5



S U M A R

	Pag.
GR. POPA și ELENA JERCAN: Variația mobilității electroforetice a lantanidelor sub formă de combinații complexe cu EDTA	7
G. VASILIU și I. BACIU: Sinteze în clasa dibenz-p-dioxinului III. Sinteza unor N-dibenz-p-dioxin-amino-acetamide N'-disubstituite și a unor dibenz-p-dioxin-amino-propioamide N'-disubstituite	15
P. SPACU și MARIA NEGOIU: Combinații complexe tetraedrice ale Co(II) ion	21
D. A. ISĂCESCU și I. IONESCU-BUJOR: Studii în domeniul furfuroului LI. Cinetica formării „monomerului” Fa” I. Studiul cinetic pentru raportul echimolecular între reactanți	29
F. COCU, G. NICOLAU, N. BĂRBULESCU, CR. GREFF și C. BĂLĂIȚĂ: Mecanismul de hidroliză acidă a dispiranilor din seria 7-oxo-14-azo-dispiro (5, 1, 5, 2,) pentadecan	45
D. NEGOIU și V. ȘERBAN: Combinații complexe ale metalelor tranziționale cu arsine terțiare. I. Combinații complexe ale Pt (II) cu triaril-arsine	55
MARIA BREZEANU și IOANA AILINCĂI: Combinații complexe ale elementelor 3d cu alcolamină. I. Combinații complexe ale Mn(II) cu etanolamină	65
GR. POPA și ELENA JERCAN: Studii electroforetice privind stabilitatea combinațiilor complexe ale lantanidelor cu acidul etilen-diamintetraacetic	71
DINU ZĂVOIANU și ANGELA MORI: Sinteze de noi derivați ai acetonitrilului	79
F. CORNEA și C. FULEA: Spectrele IR în infraroșu ale unor tioamide din seria feniltioacetamidei	85
D. FĂTU și E. SEGAL: Studiul cinetic al descompunerii hidrazinei pe pelicule de fier	97
ELENA JERCAN și GR. POPA: Combinații complexe ale lantanidelor cu liganzi de tip complexon	101
Ș. ANASTASE și V. CERCASOV: Metodă pentru dozarea aurului în roci prin activare cu neutroni	111
A. STRATULĂ-ANGELESCU și R. ELIESCU: Cercetări asupra structurii combinațiilor moleculare dintre amine și acizi	123
O. MAIOR și GH. NICOLAE: Derivați alchilați și clorurați ai fenoxatiinei	127
V. E. SAHINI: Conferința republicană de chimie-fizică generală și aplicată	137

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ГР. ПОПА и ЕЛЕНА ЖЕРКАН: Изучение электрофоретической подвижности лантанидов в виде комплексных соединений с Э.Д.Т.А.	13
Г. ВАСИЛИУ и И. БАЧЬУ: Синтезы в классе дибенз -p- диоксина Ш. Аналоги и гомологи лидокаина	20
П. СПАКУ и МАРИЯ НЕГОЮ: Тетраздрические комплексные соединения Со (II) ион.	21
Д. А. ИСЭЧЕСКУ и ИНГРИД ИОНЕСКУ — БУЖОР: Исследование в области фурфурола LI. Кинетика образования «мономера FA». Кинетическое исследование эквимолекулярного отношения между реагентами.	43
Ф. КОКУ, Г. НИКОЛАУ, Н. БЭРБУЛЕСКУ, КР. ГРЕФФ и К. БЭЛЭИЦЭ: Механизм кислотного гидролиза некоторых диспиратов из серии 7 — окса — 14 — аза — диспиро [5, 1, 5, 2] пентадекана	45
Д. НЕГОЮ и В. ШЕРБАН: Комплексные соединения переходных металлов с третичными арсинами. I. Комплексные соединения платины (II) триарил арсинами	64
МАРИА БРЕЗЕАНУ и ИОАНА АИЛИНКЭЙ: Комплексные соединения элементов с этаноламинами. I Комплексы <i>Mn</i> (II) с этаноламинами.	65
ГР. ПОПА и ЕЛЕНА ЖЕРКАН: Электрофоретические исследования устойчивости комплексов лантанидов с Э.Д.Т.А.	78
ДИНУ ЗЭВОЯНУ и АНДЖЕЛА МОРИ: Синтезы новых производных ацетонитрила	84
Ф. КОРНЕА и К. ФУЛЕА: Инфракрасные спектры некоторых тиоамидов серии фенил-тиоуксусногоамида	94
Д. ФЭТУ и Ф. СЕГАЛ: Кинетика разложения гидразина на железной пленке	100
ЕЛЕНА ЖЕРКАН и ГР. ПОПА: Комплексные соединения лантанидов с лигандами типа комплексонов	109
Ш. АНАСТАСЕ и В. ЧЕРКАСОВ: Метод для дозирования золота в породах путем активации нейтронами	121
А. СТРАТУЛЭ-АНДЖЕЛЕСКУ и РУКСАНДРА ЕЛИЕСКУ: Исследования в области молекулярных структур между аминами и кислотами	126
ОВИДИУ МАЙОР и Г. НИКОЛАЕ: Алькильные и хлорированные производные	136
В. Е. САХИНИ: Общереспубликанская конференция общей и прикладной физической химии	137

VARIAȚIA MOBILITĂȚII ELECTROFORETICE A LANTANIDELOR, SUB FORMĂ DE COMBINAȚII COMPLEXE CU EDTA

GR. POPA și ELENA JERCAN

În lucrare se studiază variația mobilităților electroforetice ale lantanidelor, în prezența acidului etilendiamintetraacetic (EDTA) conținut în electrolitul purtător, în diferite condiții privind: timpul de electromigrare, gradientul de potențial și amperajul cîmpului aplicat, tăria ionică a electrolitului de bază, precum și concentrația și volumul probei inițiale.

Metoda electroforezei în medii stabilizate, bazată pe migrarea diferențială a ionilor sub acțiunea cîmpului electric, conduce la separări care au eficiență ridicată dacă se folosește în electrolitul de bază un agent de complexare. În acest mod, pentru anumite condiții experimentale, se obțin diferențe pronunțate între stabilitățile combinațiilor complexe formate, ceea ce conduce la espasarea zonelor de electromigrare. Metoda poate fi folosită atît, în general, la separarea ionilor minerali, cît și la separarea elementelor pămînturilor rare.

O mare grupă a agenților de complexare, cu randament maxim în probleme de rezoluție ale elementelor pămînturilor rare, o constituie aminoacizii policarboxilici de tip complexon.

În această lucrare, s-au studiat mobilitățile electroforetice ale lantanului și lantanidelor, sub formă de combinații complexe cu EDTA, în diferite condiții experimentale, folosind hîrtia cromatografică ca mediu de stabilizare.

Pentru definirea parametrilor de lucru, trebuie să se ia în considerare factorii care, într-un cîmp electric, influențează migrarea unui ion din soluție.

Dintre numeroșii factori care pot interveni în procesul de electromigrare, ne vom limita la studierea acelor care influențează separarea într-o măsură mai mare.

La stabilirea mobilităților electroforetice, în condiții de temperatură și gradient de potențial constante, este de dorit ca mișcarea migrantului să fie o funcție lineară de timp.

Cercetările experimentale au arătat că, în aceste condiții, mișcarea este lineară de timp la o tărie ionică mică: $\mu = 0,05$ (fig. 1).

Din determinările efectuate, se observă că, dacă se continuă electromigrarea peste trei ore, se obțin zone difuze, care afectează precizia măsurătorilor. Acest lucru se poate vedea în fascicolul de dezvoltare din figura 2.

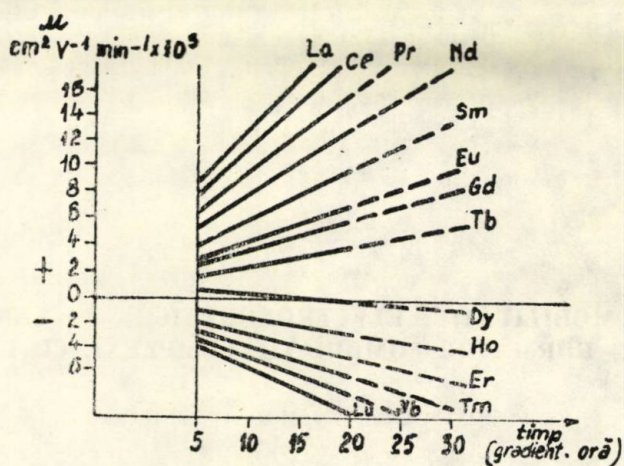


Fig. 1. Variația mobilităților electroforetice cu timpul (gradient. oră); pH=1.86; $\mu=0.1$.

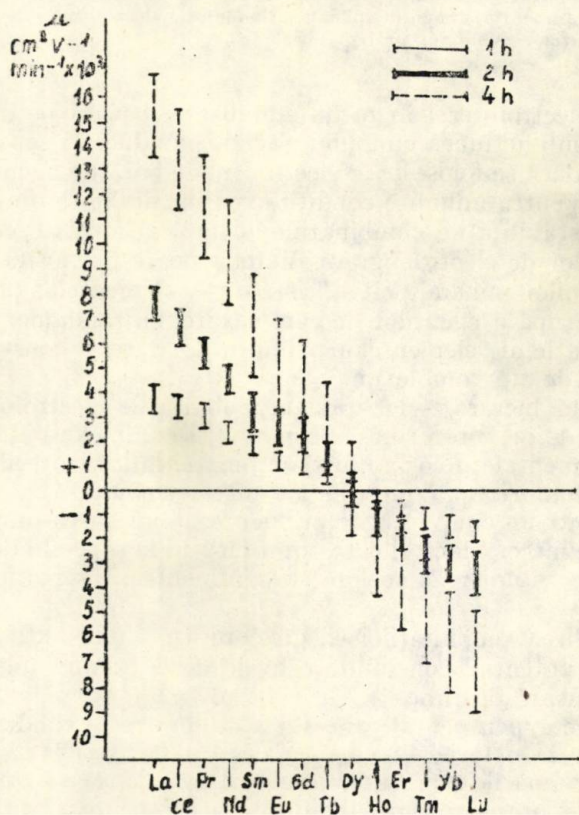


Fig. 2. Fascicule de dezvoltare la diferite intervale de timp.

În continuare, dacă la efectuarea măsurătorilor se ia în considerare o tărie ionică constantă, rezultă că proporția electromigrării ionului studiat este direct proporțională cu gradientul de potențial în lungul benzii de hirtie (fig. 3), precum și cu amperajul câmpului aplicat (fig. 4).

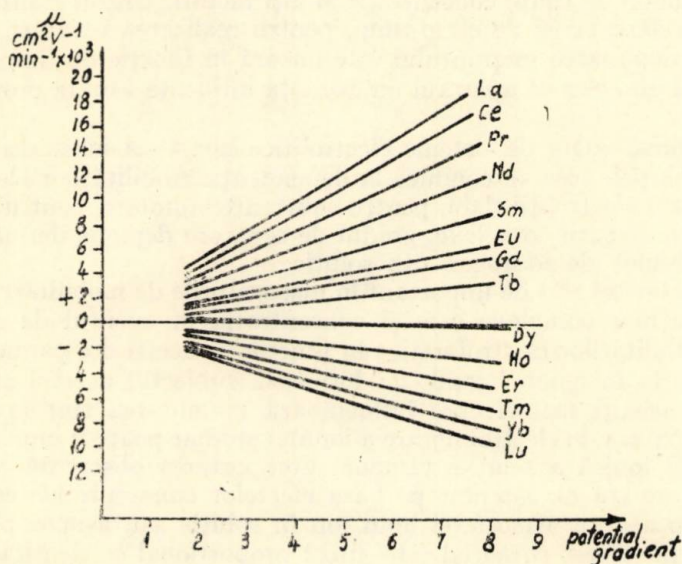


Fig. 3 Variația mobilităților electroforetice cu gradientul de potențial ($\text{pH}=1,86$; $\mu=0,1$)

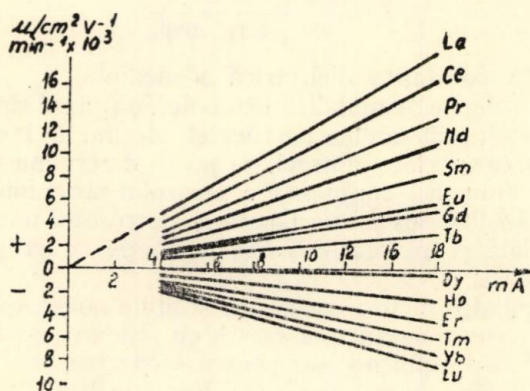


Fig. 4. Variația mobilităților electroforetice cu amperajul ($\mu = 0,1$; $\text{pH} = 1,86$)

Pe baza acestor rezultate se poate trage concluzia că o separare bună este condiționată de o diferență de potențial cât mai mare și de o durată a măsurătorii cât mai scurtă. Totodată, trebuie să se evite pe cât posibil influența pronunțată a amperajului, adoptându-se valori de amperaj reduse,

cu toate că, experiențele noastre efectuate sub 2 mA au condus la obținerea unor zone difuze, făcând astfel să se întrevadă existența unui domeniu optim din acest punct de vedere.

În general, în cursul oricărei separări electroforetice are loc o difuzie liberă în funcție de timp, concentrație și alți factori. Uneori difuzia limitează alegerea corelării tăriei de câmp-timp, pentru realizarea separării.

Dacă deplasarea migrantului este lineară în funcție de timp și gradient de potențial este clar că aparatul nu exercită influență asupra proporției electromigrării.

Un număr mare de sisteme electrolitice pot avea ionizarea modificată de pH-ul soluției, ceea ce conduce la dependența mobilităților electroforetice de pH. Pentru electrolitii slabi, pentru substanțe amfotere, pentru stabilitatea diferitelor combinații complexe, gradul de separare depinde de mărimea concentrației ionilor de hidrogen din soluție.

Un factor tot atât de important în măsurătorile de mobilitate ionografică ale combinațiilor complexe este și concentrația în agentul de complexare. Variația mobilităților electroforetice în funcție de acești doi parametri, pH-ul și concentrația în anion ligand, nu formează subiectul acestui articol.

Dacă ceilalți factori care influențează mobilitatea sînt invariabili, se constată că viteza de electromigrare a ionului studiat poate fi mult modificată, variind tăria ionică a soluției tampon. Comportarea observată concordă cu rezultatul care era de așteptat pe baza efectelor cunoscute ale concentrației electrolitului asupra atmosferei unui ion în soluție sau asupra potențialului electroncineric. Acest potențial este direct proporțional cu densitatea sarcinii pe suprafața particulei (σ), dar invers proporțional cu rădăcina pătrată a tăriei ionice a soluției rampon (μ):

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma}{D} \cdot \frac{1}{0,33 \cdot 10^8 \sqrt{\mu}}$$

unde D reprezintă constanta dielectrică a mediului.

Modificările suferite de mobilități trebuie, în primul rînd, să fie atribuite variației pe care o suportă sarcina particulei, plecînd de la o anumită valoare a tăriei ionice. În cazul electroforezei, se poate determina variația exactă a mobilităților sub influența conjugată a efectului tăriei ionice și a micșorării sarcinii, chiar în cazul în care adiția făcută la electrolitul purtător nu modifică ionizarea superficială și nu prezintă nici o reacție cu grupele ionogene ale particulei migratoare.

Mentînînd ceilalți factori constanți, studiile noastre au condus la constatarea că mobilitatea migrantului crește cu scăderea tăriei ionice (fig. 5).

Este evident că timpul necesar pentru separarea unui amestec de componente variază cu tăria ionică a electrolitului de bază, ceea ce a făcut ca determinările experimentale să se realizeze sub un produs $I \cdot t$ constant. S-a observat că există un interval relativ mic în care tăria ionică este optimă pentru lucru. Sub o anumită valoare, deși deplasarea este apreciabilă, tăria curentului este mică, ceea ce face ca timpul să se prelungească, obținîndu-se zone difuze; la o tărie ionică prea mare, se obține o migrare nesemnificativă.

Printre factorii care condiționează electromigrarea mai fac parte și acei dependenți de concentrația și volumul probei inițiale.

Substanța de analizat este aproape întotdeauna ea însăși un electrolit, iar spotul depus riscă, dacă este în concentrație prea mare, o cădere a câmpului electric antrenant, în locul unde se face adițiunea. Rezultă că tocmai ionii, a căror deplasare vrem să o studiem sînt foarte încetiniți sau brusc blocați.

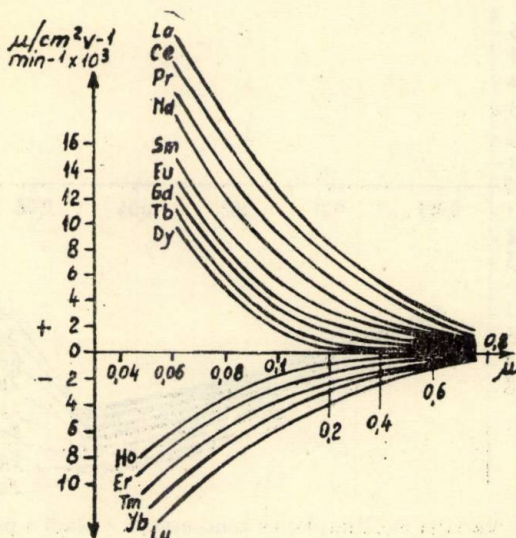


Fig. 5. Dependenta mobilităților electroforetice de tăria ionică a soluției tampon (sub produs I. $t = \text{Const.}$).

Astfel, viteza aparentă a ionilor supuși electroforezei nu depinde numai de intervalul în care s-a observat deplasarea dar și de concentrația și volumul probei inițiale. Trebuie să se observe că concentrația maximă permisă pentru a avea rezultate valabile, nu este aceeași pentru orice electrolit, deoarece aceasta depinde și de conductibilitatea soluției pe care vrem să o studiem. Este ușor de înțeles că, dacă ionul studiat este complexat chimic cu electrolitul utilizat, mobilitatea sa va fi modificată.

Măsurătorile experimentale au arătat, pe de altă parte, o dispersie mare a distribuției concentrației în timpul migrării, fapt ce micșorează precizia. Difuzia zonelor este proporțională cu lățimea inițială a secțiunii probei.

Studiul asupra variației mobilităților electroforetice, sub influența concentrației molare a probei aplicate (fig. 6) și sub influența volumului acesteia (fig. 7), a fost efectuat pentru patru lantanide: ceriu, samariu, gadoliniu și yterbiu.

Într-un domeniu rezonabil de concentrație și volum se constată, din aceste grafice, o dependență de ordin secundar.

Variind concentrația molară a probei, în spoturi identice, se observă o deplasare mai mare pentru concentrații mai mari. Acest lucru apare la ambele valori ale tăriei ionice cu care s-a lucrat ($\mu = 0,1$ și $\mu = 0,05$). Variind spoturile pentru o aceeași concentrație, se constată o mobilitate mai mare pentru

volume de probă mai mari. S-a lucrat la două concentrații și anume 0,02 M și 0,005 M și aceeași tărie ionică $\mu = 0,1$.

Determinările de electromigrare s-au realizat cu un aparat de electroforeză Karl Zeiss Jena tip E.R.I. — 10.

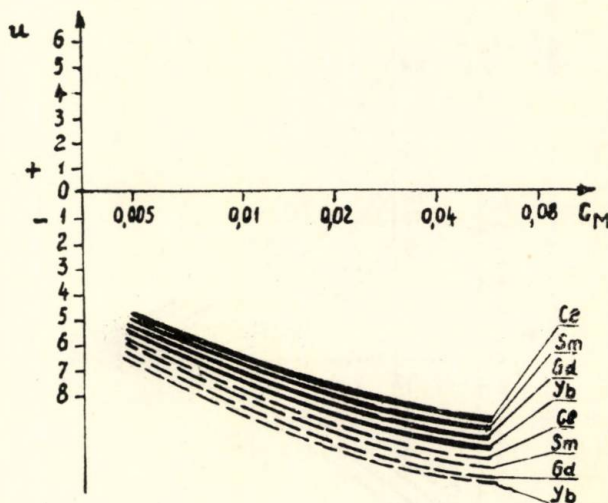


Fig. 6 Variația mobilităților cu concentrația molară a probei
(— = 0,1; -- = 0,05; $pH=3,0$; 150 V; 2 ore; spot $5\mu l$).

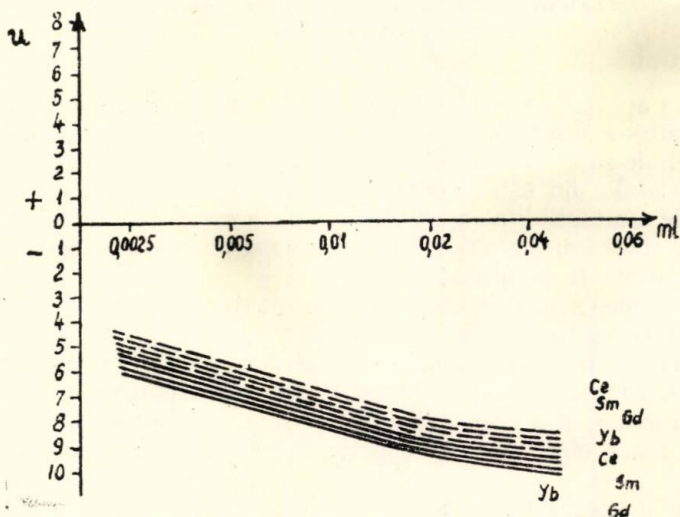


Fig. 7 Variația mobilităților cu volumul probei.
(— = 0,02 M; -- = 0,005 M; $pH=3,0$; 150 V; 2 ore; $\mu = 0,1$)

Ca suport pentru stabilizarea zonelor de electromigrare s-a folosit hîrtia cromatografică Whatman Nr. 1, tăiată sub formă de benzi.

Preparatele elementelor folosite au fost de proveniență Johnson Matthey & Co Limited Spectrographically Standardised Substance, cu excepția lantanului și ceriului (Ce III SO_4 p.a. Carlo Erba și La_2O_3 p.a. Austranal Präparate). S-a lucrat cu soluții 0,025 M în metal, spot 5 μ l. Cu excepția ceriului, care a rămas ca sulfat, celelalte elemente au fost folosite ca nitrați.

Electrolitul de bază cuprindea formatorul de complex EDTA, în concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ M. Concentrația ionilor de hidrogen a fost tamponată, iar valoarea pH-ului a fost controlată cu ajutorul unui pH-metru Dr. Schwabe. S-a lucrat cu soluții tampon de tărie ionică constantă $\mu = 0,1$ (corectată cu KNO_3).

După electromigrare și uscarea electroferogramelor în etuvă la 105° — 110° , zonele au fost revelate cu murexid, 8-hidroxi-chinoleină sau morin, după descompunerea complexului cu HCl 10%.

Deplasarea ionilor metalici a fost consemnată ca pozitivă, iar mișcarea către anod ca negativă. Distanța parcursă de zona de electromigrare a fost măsurată de la linia de start la centrul zonei rezultate.

Determinările de mobilitate electroforetică sînt relative. În acest scop, s-au lucrat în paralel probe de $2 \cdot 10^{-2}$ M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{N}^+$ ca ion de referință. Avantajele acestui standard de mobilitate sînt: ionizare completă în tot domeniu de pH, nu prezintă tendință la complexare, are hidratare minimă și nu se adsoarbe pe hîrtie. Electroosmoza a fost urmărită cu indicatori de electroosmoză: antipirina și glucoza. Zonele date de ionul tetraetilamoniu și de antipirină au fost revelate cu reactivul Dragendorff; glucoza s-a pus în evidență cu o soluție amoniacală de argint.

În măsurătorile de mobilitate electroforetică unele erori sînt inerente. Menținînd constanți factorii care influențează migrarea, dar variînd tipul de tampon folosit, se observă mobilități diferite. Aceasta s-ar putea explica printr-o interacțiune a ionilor soluției tampon cu ionul migrator, de unde rezultă că mobilitățile ca indicatori fizico-chimici pierd mult din importanța lor dacă nu se menține un sistem tampon standard. Electrolitul purtător poate fi diferit după caz, dar este evident că trebuie să fie astfel ales, încît să nu aibă influență asupra calității separării. În anumite condiții, cu luarea unor precauții privind soluțiile de tamponare, se pot obține mobilități cu suficientă precizie.

În general, pentru asigurarea reproductibilității măsurărilor în limitele unei dispersii admisibile, este necesar să se precizeze factorii ce condiționează migrarea electroforetică a ionilor cercetați

15-IX-1968

Universitatea București
Catedra de chimie analitică

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЛАНТАНИДОВ В ВИДЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОДЕРЖАНИЙ С Э.Д.Т.А.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе изучается вариация электрофоретической подвижности лантанидов в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты в различных экспериментальных условиях.

Исследуется связь подвижностей в зависимости от времени миграции электронов, градиент потенциала и сила тока, ионная сила фона, так же концентрация и объем начальной пробы.

LA VARIATION DES MOBILITÉS ÉLECTROPHORÉTIQUES DES LANTHANIDES SOUS LA FORME DES COMBINAISONS COMPLEXES AVEC EDTA

RÉSUMÉ

On étudie la variation des mobilités électrophorétiques des lanthanides en présence de l'acide éthylenediaminetétraacétique (EDTA) contenu dans l'électrolite porteur, en différentes conditions concernant le temps d'électromigration, le gradient de potentiel et l'ampérage du champ appliqué, la force ionique de l'électrolyte de base, de même que la concentration et le volume de l'échantillon initial.

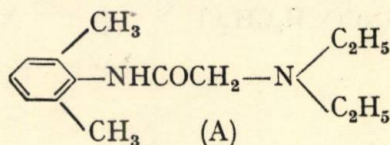
SINTEZE ÎN CLASA DIBENZ — p — DIOXINULUI

III. SINTEZA UNOR N-DIBENZ-P-DIOXIN-AMINO-ACETAMIDE-N' DISUBSTITUITE ȘI A UNOR DIBENZ-P-DIOXIN-AMINO-PRO-PIONAMIDE N'-DISUBSTITUITE.

G. VĂSILIU și I. BACIU.

S-au sintetizat o serie de analogi și homologi ai lidocainei prin condensarea 2-amino-dibenz-p-dioxinului cu clorură de cloracetil și clorură de B-clorpropionil și apoi a produșilor rezultați cu amine secundare. A fost realizată de asemenea sinteza 2-amino-dibenz-p-dioxinului printr-o nouă metodă.

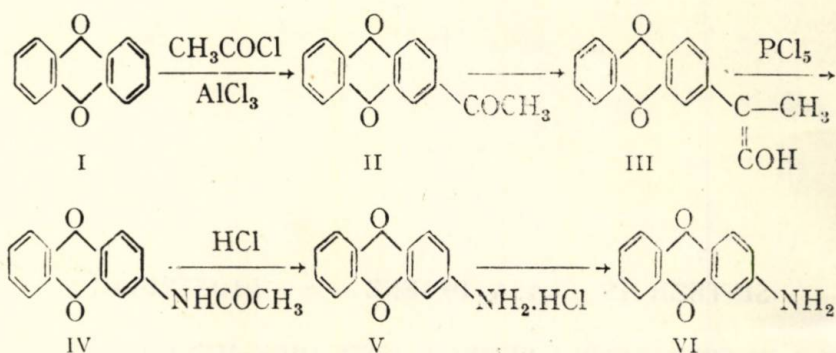
O serie de N — arilaminoacetamide N' disubstituite prezintă o acțiune anestezică locală, unele dintre ele, cum este lidocaina (A) fiind utilizate în mod curent în practica medicală (1—2)



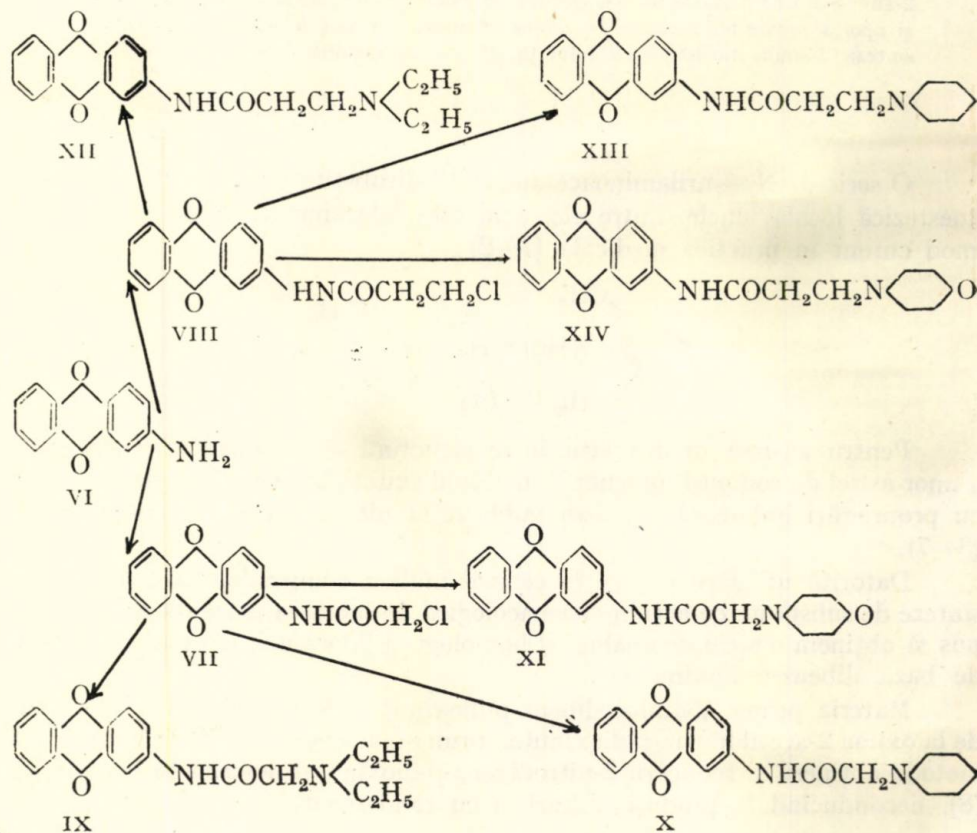
Pentru găsirea unor relații între structură și acțiunea farmacologică a unor astfel de compuși, precum și în scopul sintetizării unor anestezice locale cu proprietăți îmbunătățite, s-au publicat în ultimii ani numeroase lucrări (3—7).

Datorită utilizării din ce în ce mai mult a compușilor heterociclici în sinteze de substanțe cu acțiune farmacologică, în lucrarea prezentă ne-am propus să obținem o serie de analogi și homologi ai lidocainei, folosind ca nucleu de bază dibenz-p-dioxinul.

Materia primă, 2-amino-dibenz-p-dioxinul, a fost sintetizată pornind de la oxima 2-acetildibenz-p-dioxinului, printr-o transpoziție Beckmann, metoda obținerii și reducerii 2-nitrodibenz-p-dioxinului descrisă în literatură, (8), neconducând la produși unitari și cu randamente acceptabile.



În reacția dintre 2-aminodibenz-p-dioxin și clorură de clor-acetil și respectiv clorură de β -clorpropionil se obțin clor-acetil-dibenz-p-dioxinanilidă (VII) și respectiv, clor propionil-dibenz-p-dioxin anilidă (VIII). Acestea, prin condensarea cu dietilamină, morfolină și piperidină conduc la produșii corespunzători (IX — XIV).



Încercările asupra acțiunii farmacologice a produșilor (IX — XIV) sînt în curs de efectuare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea dibenz-p-dioxinului (I) s-a făcut după Glman și Struckwisch (9), obținîndu-se randamente între 30—38%. P.t. 119°C (din alcool etilic).

Prepararea 2-acetil dibenz-p-dioxinului (II) s-a realizat prin acetilarea directă cu clorură de acetil, a dibenz-p-dioxinului (10). P.t. 133—134°C.

Prepararea oximei 2-acetildibenz-p-dioxinului (III) a fost efectuată prin metode uzuale (10). P.t. 175—176°C.

Prepararea 2-amino-dibenz-p-dioxinului (VI). Se suspendă 40 g oximă (III) în 600 ml benzen anhidru și la temperatura de 25—45°, sub agitare, se adaugă treptat 40 g PCl_5 . Se continuă agitarea la temperatura camerei încă 2 ore. Produsul de reacție se toarnă sub agitare puternică în apă și se neutralizează cu Na_2CO_3 pînă la $\text{pH} = 7$. Amestecul rezultat la neutralizare se antrenează cu vapori de apă pînă la antrenarea completă a benzenului. Reziduu solid neantrenabil se filtrează și se refluxază cu 760 ml HCl (1 : 1) timp de patru ore, obținîndu-se astfel clorhidratul aminei (V) care este extras apoi cu apă fierbinte. Produs brun deschis, cu pt. = 288 — 289° (cu desc.) [literatură p.t. 288° cu desc. (8)].

Pentru obținerea aminei libere se alcalinizează cu NH_4OH Randament 67%. Amina brută se recrystalizează din metanol. P.t. 135°C. [literatură 157° (8)].

Pentru verificarea punctului de topire, am sintetizat 2-amino dibenz-p-dioxinul și prin metoda descrisă în literatură, obținînd un produs cu p.t. 134—135°. Punctul de topire mixt cu 2-amino-dibenz-p-dioxin obținut pe cele două căi, n-a dat depresiune. Spectrele IR sînt de asemenea identice.

Analiză pentru: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ N%

Calculat: 7,03

Găsit: 7,11

Sinteza cloracetil-dibenz-p-dioxin-anilidei (VII).

Peste 4 g de 2-aminodibenz-p-dioxin dizolvată în 30 ml acid acetic glacial se adaugă în picături, sub agitare, 2 g de clorură de cloracetil. Se menține temperatura amestecului de reacție între 12—16°C. După adăugarea clorurii de cloracetil amestecul păstos obținut se mai lasă o oră la gheață și apoi 30 minute la temperatura camerei. Se toarnă după aceea într-o soluție de 17 g acetat de sodiu în 40 ml apă. Precipitatul obținut se filtrează și se spală pe filtru cu apă. Se recrystalizează din etanol obținîndu-se cristale aciculare, albe, cu p.t. 205—206°C. Randament 73%.



Analiză pentru: $C_{14}H_{10}O_3NCl$

N% Calculat: 5,08

N% Găsit: 4,91

Sinteza clorpropionil-dibenz-p-dioxin-anilidei (VII).

La o soluție de 4 g 2-aminodibenz-p-dioxin în 30 ml acid acetic glacial, se adaugă sub agitare în picături, 2,3 g clorură de β -cloropropionil, menținând temperatura amestecului de reacție între 12—16° C. Produsul obținut se mai lasă o oră la gheață, apoi 30 minute la temperatura camerei și după aceea se toarnă într-o soluție de 15 g acetat de sodiu în 40 ml apă. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă și se recrystalizează din etanol. Se obțin cristale albe, aciculare cu p. t. 191—193° C.

Analiză pentru: $C_{15}H_{12}O_3NCl$

N% Calculat: 4,83

N% Găsit: 5,01

Sinteza N-dietilamino-N-(2-dibenz-p-dioxin)-aminoacetamidei (IX).

Într-un balon de 50 ml se introduc 0,5 g cloracetil dibenz-p-dioxin-anilidă dizolvată în 15 ml alcool etilic absolut și se adaugă 0,5 ml dietilamină. Se refluxează 4 ore pe baie de apă. Se evaporă cea mai mare parte din alcool și cristalele obținute se spală cu o soluție saturată de $NaHCO_3$. Se filtrează la trompă și se spală pe fitru cu apă. Cristalele albe cu p. t. 95—96° (din alcool etilic).

Analiză pentru: $C_{18}H_{20}O_3N_2$

N% Calculat: 8,97

N% Găsit: 8,75

Sinteza N'-piperidino-N-(2dibenz-p-dioxinil)-aminoacetamidei (X).

Într-un balon de 30 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,7 g cloracetil-dibenz-p-dioxin-anilidă dizolvată la cald în 20 ml alcool etilic. Se adaugă apoi 0,8 ml piperidină și se refluxează pe baie de apă patru ore. Se lasă apoi 24 ore la temperatura camerei. Se evaporă cea mai mare parte din solvent și peste partea de cristale obținută se adaugă 15 ml soluție saturată de bicarbonat de sodiu. Se filtrează, se spală cu apă și se recrystalizează din etanol.

Cristalele albe cu p. t. 152—153° C.

Analiză pentru: $C_{18}H_{22}O_3N_2$

N% Calculat: 8,58

N% Găsit: 8,95

Sinteza N'-morfolino-N-(2-dibenzanez-p-dioxinil)-aminoacetamidei (XI).

Se dizolvă 0,7 g cloracetildibenz-p-dioxin-anilidă în 20 ml alcool etilic absolut la care se adaugă 0,6 ml morfolină. Se lucrează la fel ca la sinteza precedentă. Produsul obținut se recristalizează din alcool etilic. Cristale alb-sidefii cu p. t. — 179—180° C. Randament 64%.

Analiză pentru: $C_{18}H_{18}O_4N_2$

N% Calculat: 8,58

N% Găsit: 8,85

Sinteza N'-dietilamino-N-(2-dibenzanez-p-dioxinil)-aminopropionamidei (XII)

Se lucrează analog ca la sinteza compusului IX folosind 0,8 g β -clorpropionil-dibenz-p-dioxin-anilidă dizolvată în 15 ml etanol și 0,8 ml dietilamină. Se recristalizează din alcool etilic 90%. Cristale albe cu p. t. 81—83° C. Randament 57%.

Analiză pentru: $C_{19}H_{22}O_3N_2$

N% Calculat: 8,58

N% Găsit: 8,29

Sinteza N'-piperidino-N-(2-dibenzanez-p-dioxinil)-aminopropionamidei (XIII).

La o soluție de 0,8 g β -clorpropionil-dibenz-p-dioxin-anilidă în 20 ml alcool etilic absolut se adaugă 0,8 ml piperidină și se lucrează analog cu sinteza compusului IX. Cristale albe cu p. t. 133—134° C (din alcool etilic absolut). Randament 78%.

Analiză pentru: $C_{20}H_{22}O_3N_2$

N% Calculat: 8,23

N% Găsit: 8,42

Sinteza N'-morfolinoglia-N-(2-dibenz-p-dioxinil)-aminopropionamidei (XIV)

Se lucrează analog ca în sinteza precedentă folosind 0,8 g — β -clorpropionil-dibenz-p-dioxin-anilidă dizolvată în 20 ml alcool etilic absolut

și 0,8 ml morfolină. Produs alb cristalin, cu p. t. 137—138° C, (din alcool etilic absolut). Randament 83%.

Analiză pentru: $C_{19}H_{20}O_4N_2$

N% Calculat: 8,23

N% Găsit: 8,49

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ciorănescu: Medicamente de sinteză, Editura Tehnică București 1965, p. 159
2. N. A. Preobrajenski și E. I. Ghenkin: Himia organiceskih lekarstvennih veščestv. Moscova-Leningrad, 1953, p. 193.
3. E. M. Cerkasova și S. V. Bogatkov: Uspehi himii, 31, 957 (1962)
4. P. N. Bhargava și K. A. Jose, J. Indian; Chem. Soc. 37, 315 (1960)
5. P. N. Bhargava, Phulgam Rava și K. I. Singh J. Indian Chem. Soc. 39, 337 (1962)
6. G. Tsatsas și Guioca-Dedopoulen: Bull. Soc. Chim. France 1961, 298.
7. G. Vasiliu, O. Maior și R. Pop: Studia Universitatis Babeș-Bolyai, series chemia, 1963, 265.
8. M. Tomita, J. Pharm Soc. Japan 55, 1060; C. A. 31, 6661 (1937)
9. H. Gilman și C. G. Struckwisch: J. Amer. Chem. Soc. 65, 1461 (1934)
10. G. Vasiliu, I. Baciu: Revista de chimie (sub tipar).

26-XI-1968

Catedra de chimie organică
Facultatea de chimie

СИНТЕЗЫ В КЛАССЕ ДИБЕНЗ—ДИОКСИНА

III. Анаголи и гомологи лидокаина

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Была синтезирована серия аналогов и гомологов лидокаина при помощи конденсации 2 — аминодибенз-р- диоксина с хлоридом хлорацетила и с хлоридом β — хлорпропионила, а затем были синтезированы и продукты, полученные при помощи вторичных аминов.

А также при помощи нового метода был проведен синтез 2 — аминодибенз -р- диоксина.

LES SYNTHÈSES DANS LA CLASSE DE LA DIBENZO-P-DIOXINE

III. L'analogue et l'homologue de la Lidocaine

RÉSUMÉ

On a synthétisé une série d'analogues et d'homologues de la lidocaine en condensant la 2-aminodibenzo-p-dioxine avec le chlorure d'acétyle et le chlorure de β -chlorpropionyl et les produits obtenus ont été condensés avec des amines secondaires. La synthèse de la 2-amino dibenzo-p-dioxine a été réalisée par une transposition Beckmann.

THE TETRAHEDRAL COMPLEXES OF Co (II) ION

P. SPACU and MARIA NEGOIU

The present note deals with the synthesis and characterization of the following compounds $[(CH_3-C_6H_4)_3PH]_2[CoCl_4]$; $[\{(CH_3C_6H_4)_3P\}_2CoCl_2]$ and $[\{(CH_3-C_6H_4)_3PO\}_2CoCl_2]$. The optimal conditions for obtaining these compounds were established. The absorption spectra in visible and IR range were recorded. The IR spectra prove that the two last compounds have different compositions. The visible range spectra have been interpreted using crystal field theory. Magnetic measurements, X-ray studies and other physical quantities complete the present paper.

Investigations on the Co (II) complexes with different tertiary phosphines have been performed since 1936 when Jensen (1) showed that $CoCl_2$ with triethyl-phosphine in alcohol solutions forms a blue compound $[CoCl_2(PEt_3)_2]$. Many compounds of the type $[CoX_2(phosphine)_2]$ have been subsequently prepared and studied and it has been established that they have a tetrahedral structure (2—9).

Some of these complexes have a practical utility, for instance the hydride complex $[CoCl_2(PPh_3)_2]-NaBH_4$ used as a cathalizer in the polymerization of acetylenes (10). A series of carbonyl and nitrozy complexes are already known (11—12).

In the present paper we will give a contribution to the above studies, preparing some new Co (II) complexes with p-tolylphosphine: $[(CH_3C_6H_4)_3PH]_2[CoCl_4]$; $[\{(CH_3C_6H_4)_3P\}_2CoCl_2]$ and $[\{(CH_3C_6H_4)_3PO\}_2CoCl_2]$.

Results and discussions

IR spectra. The IR spectra were recorded in order to see if together with complexes containing the tritolylphosphine oxyde, a compound containing the pure phosphine should be obtained. The vibration frequency of P—O bond in complexes is located at 1150 cm^{-1} (Cotton, Barnes, Bannister ref. 13). The lack of this frequency would indicate the existence of a complex compound having pure phosphine as ligand. Figures 1—3 give the absorption

spectra in IR range of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$; $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2\}$ and $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2\}$

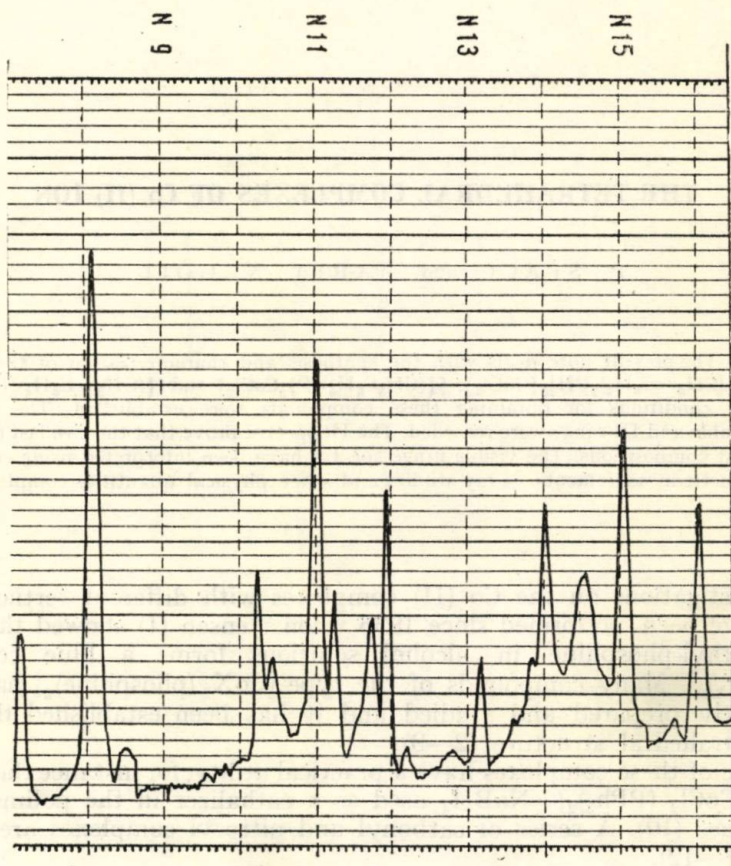


Fig. 1. — Absorption spectrum in IR of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$

A strong band at 1150 cm^{-1} is observed in fig. 3, but in fig. 2, for $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2\}$, this band is not present. This fact shows that complexes with tritolyolphosphine oxyde and pure tritolyolphosphine as ligand have been obtained. Their preparation methods will be described in the experimental part.

The absorption spectra in visible range. The interpretation of electronic spectra in the visible range for the new synthesized compounds has been performed using the data already known in literature for analogous Co (II) complexes, assuming a tetrahedral structure for compounds of this type (2—9). The results have been interpreted upon the number of bands which should be obtained in a tetrahedral Co (II) complex. The spectra are plotted in figu-

res 4—6 while fig. 7 gives the energy level diagram for tetrahedral Co (II) complexes.

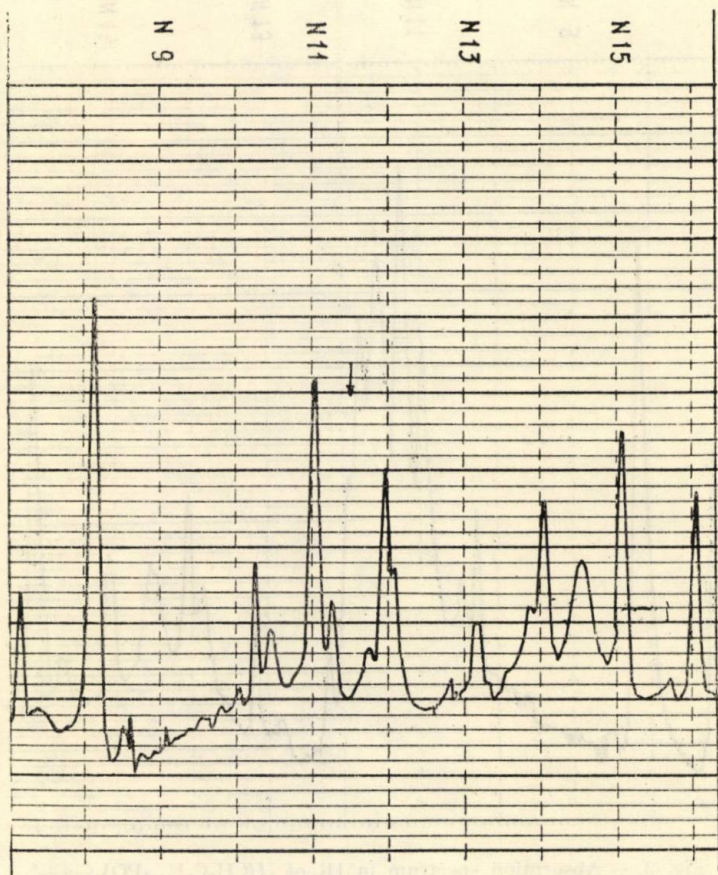


Fig. 2. — Absorption spectrum in IR of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2$

Ballhausen and Jörgensen (14) analyzing the electronic spectra of some tetrahedral Co (II) complexes, assign generally a single absorption band in the visible range corresponding to the transition ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, placed at $15\,000\text{ cm}^{-1}$. Papers of Cotton et al (15) emphasize the presence of three absorption maxima situated within $15\,000\text{—}19\,000\text{ cm}^{-1}$ range. The electronic spectra recorded by us for the three complexes are in full agreement with Cotton's data; for every compound a single split band in the visible range occurs, having the three maxima between $1\,500\text{—}19\,000\text{ cm}^{-1}$. It may be concluded on these data that the three new synthesized compounds belong to a tetrahedral arrangement.

The magnetic properties. The magnetic measurements performed on the three complexes lead to the following values for the magnetic moments

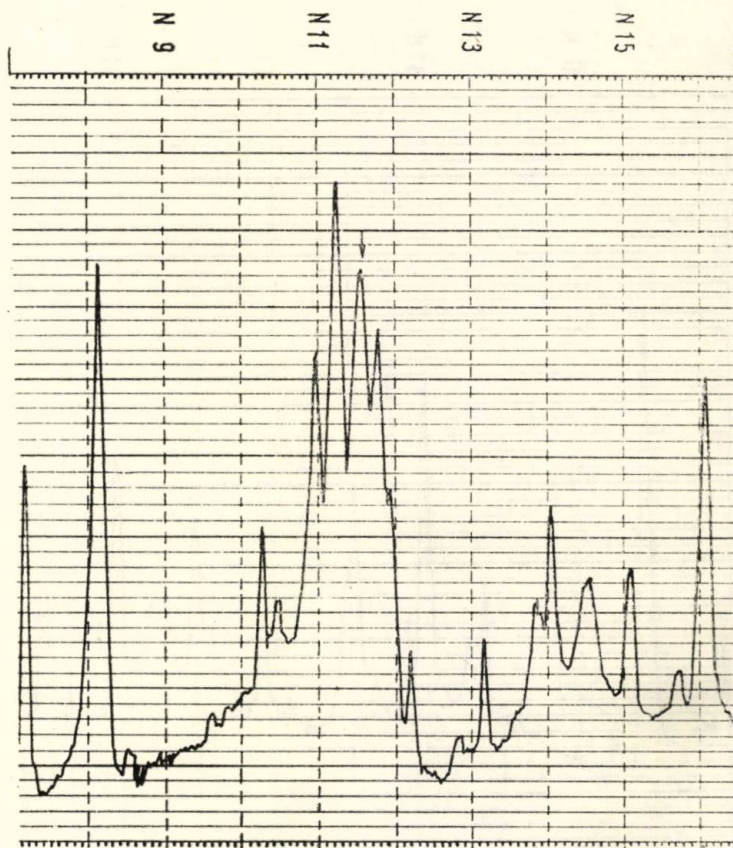


Fig. 3. — Absorption spectrum in IR of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2$

$\mu_{\text{eff}} = 4,62$ MB for $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ at 300°K , $\mu_{\text{eff}} = 4,40$ MB for $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2$ and $\mu_{\text{eff}} = 4,76$ MB for $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2$. These values agree with the tetrahedral structure of these compounds, deriving from a sp^3 hybridization, as well as the electronic configuration of Co (II) present in the above complexes.

It may be observed that the effective magnetic moment experimental — ly found takes a higher value than that predicted for a electronic configuration with three uncoupled electrons, the discrepancy being explained by the contribution of orbital moment. Our experimental results are in excellent agreement with the Cotton's and Holm's measurements (16, 4) which find for $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2$ and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2$ $\mu_{\text{eff}} = 4,42$ MB and $\mu_{\text{eff}} = 4,76$ MB, respectively.

The complex $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ has been also roentgenographically studied (17). The results lead to the conclusion that this compound cris-

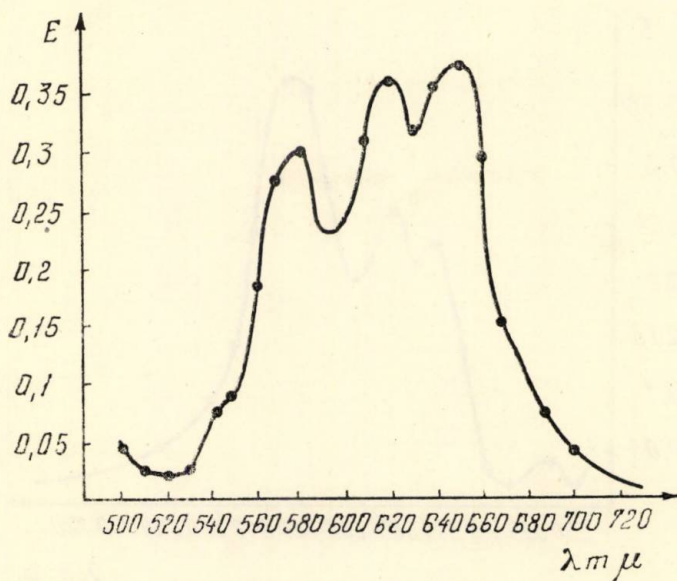


Fig. 4. — Absorption spectrum in visible range of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$

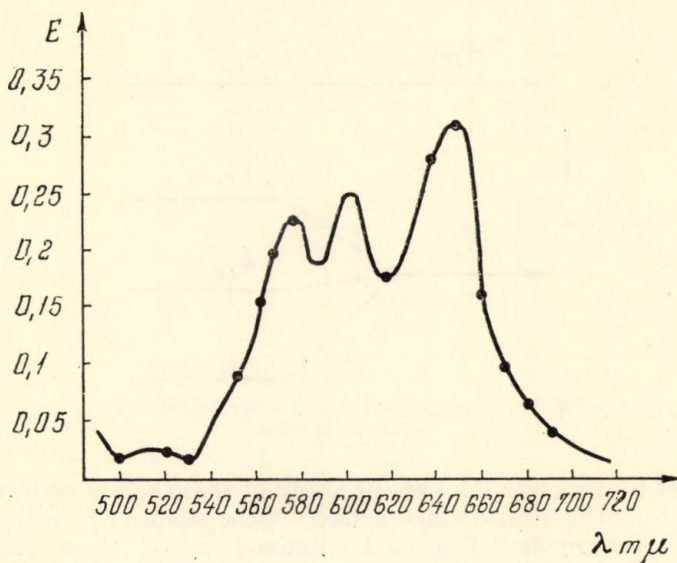


Fig. 5. — Absorption spectrum in visible range of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2$

tallizes monoclinically in a one of C_{121} , C_{1m1} the classes, with two molecules in the unit cell.

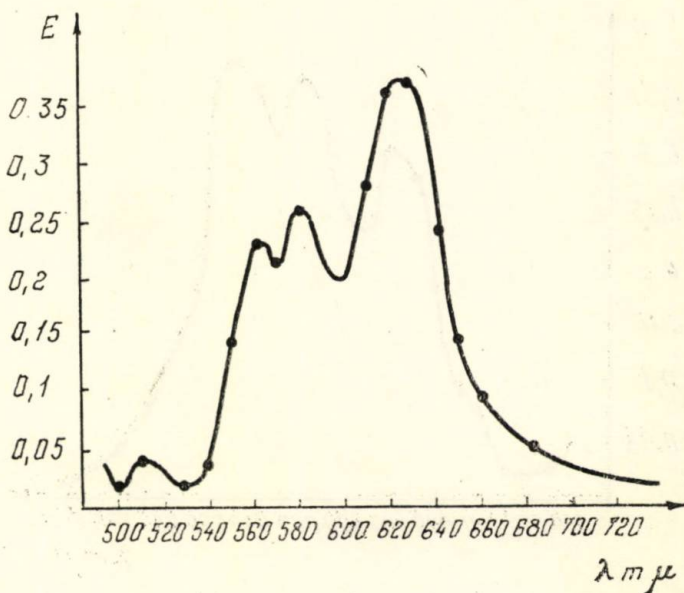


Fig. 6. — Absorption spectrum in visible range of $[(CH_3C_6H_4)_3PO]_2CoCl_2$

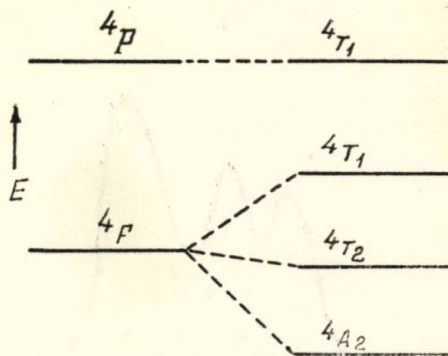


Fig. 7. — Energy level diagram for tetrahedral $Co(II)$ complexes

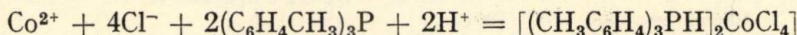
In order to complete the present study of these compounds, their structure, conductometric measurements have been performed, using 0,001 M solutions in acetonitrile. The data obtained would show the existence of $[(CH_3C_6H_4)_3PH]_2[CoCl_4]$ as electrolyte and $[(CH_3C_6H_4)_3P]_2CoCl_2$ and $[(CH_3C_6H_4)_3PO]_2CoCl_2$ as nonelectrolytes.

EXPERIMENT

The preparation of p-tolylphosphine. P-toluidine is converted as diazonium salt, and this in p-bromtoluene (Sandmeyer reaction). In the subsequent step, the p-bromtoluene is transformed in p-tolylphosphine under the action of the organo-Mg-derivatives.

The preparation of p-tolylphosphine oxyde. The p-tolylphosphine oxyde has been prepared from the oxidation with KMnO_4 of a p-tolylphosphine aqueous suspension. The solution thus obtained, is filtered and the product on the filter is treated with 96% ethyl alcohol. From the alcoholic solution thus obtained, the oxyde is precipitated from p-tolylphosphine, adding water, and the oxyde is then filtered.

Preparation of $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$. Warmed solutions containing stoichiometric quantities of anhydrous CoCl_2 and $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ in glacial acetic acid. The following reaction takes place:



Cooling, olive-green crystals of $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2[\text{CoCl}_4]$ are separated, with melting point 229—230°C. (The purity of the compounds has been verified by their melting points).

Preparation of $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2\}$. 3—4 hours, a stoichiometric mixture of anhydrous CoCl_2 and $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ in butanol was refluxed. The solution is afterall cooled and crystals of $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2\}$ with melting point 231—232°C are separated.

Preparation of $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2\}$. The complex is obtained by refluxing in butanol a mixture of anhydrous CoCl_2 and $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$ obtained as above. The solution is cooled, refluxed, and deep-blue crystals, having the melting point 248—249°C, are separated of $\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2\}$.

The composition of the above complexes has been verified by C, H and Cl determinations. Cl determinations were carried on by the Volhard method, titrations being performed in warmed aqueous solutions. The results are summarized in table 1.

TABLE Nr. 1

Analytical data

Substance	C% theor	C% exp	H% theor	H% exp	Cl% theor	Cl% exp
$[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$	62.16	62.08	6.21	6.83	17.40	16.36
$\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CoCl}_2\}$	68.30	67.92	5.72	5.92	9.60	9.20
$\{[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2\}$	66.85	66.58	5.47	5.65	9.38	9.07

IR measurements. The IR spectra have been recorded in KBr pellets within 400—4000 cm^{-1} ; For IR spectral measurements, a UR 10 equipment has been used.

The visible absorption spectral measurements. The visible spectra have been recorded by means of a VSU 1 spectrophotometer within 4000—10000 Å°. The complexes were solved in acetonitrile.

Magnetic properties. The paramagnetic susceptibilities of the three complexes has been determined by means of a Gouy balance.

15 XI 1968

Inorganic Chemistry Laboratory Faculty of
Chemistry University of Bucharest.

REFERENCES

1. K. A. Jensen: *Z. anorg. Chem.*, 229, 282 (1936).
2. J. Chatt and B. L. Shaw: *J. Chem. Soc.*, 285 (1961).
3. G. Booth and J. Chatt: *J. Chem. Soc.* 2099 (1962).
4. F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame and R. H. Holm: *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1780 (1961).
5. M. C. Browning, R. F. Davies, D. J. Morgan, L. E. Sutton and L. M. Venanzi: *J. Chem. Soc.*, 4816 (1961).
6. D. M. L. Goodgame and M. Goodgame: *Inorg. Chem.*, 4, 139 (1965).
7. Gerd N. La Mar: *J. Phys. Chem.* 69, 3212 (1965).
8. W. D. Horrocks and G. N. La Mar: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3512 (1963).
9. Gerd N. La Mar, W. Horrocks and C. Aleen: *J. Chem. Phys.* 41, 2126 (1964).
10. M. L. H. Green, M. Nehme and G. Wilkinson: *Chem. Ind. (London)* 1136 (1960).
11. W. Hieber and J. Sedlmeier: *Chem. Ber.*, 87, 789 (1954).
12. W. Hieber, K. Heinicker: *Z. anorg. Chem.*, 316, 305 (1962).
13. F. A. Cotton, R. D. Barnes and E. Bannister: *J. Chem. Soc.*, 2199, (1960).
14. C. J. Ballhausen and C. K. Jørgensen: *Acta Chem. Scand.*, 9, 397 (1955).
15. F. A. Cotton, D. M. Goodgame and M. Goodgame: *J. Am. Chem. Soc.*, 4690 (1961).
16. F. A. Cotton, R. H. Holm: *J. Chem. Phys.* 32 1168 (1960).
17. R. Meraru and Maria Negoiu: *Rev. Roum. Chem.* 14, (8), 1027—29 (1969).

STUDII ÎN DOMENIUL FURFUROLULUI LI.

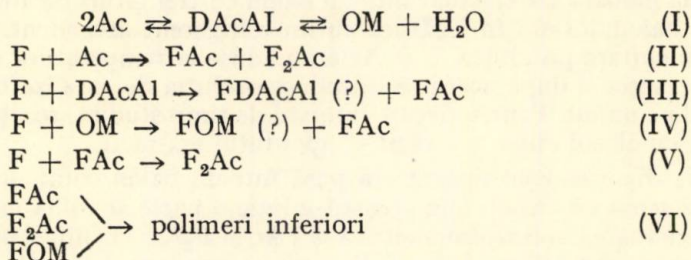
CINETICA FORMARII „MONOMERULUI FA”*

I. Studiul cinetic pentru raportul echimolecular între reactanți

D. A. ISĂCESCU și INGRID IONESCU-BUJOR

Condensarea furfuroului cu acetona în cataliza NaOH a fost urmărită spectrofotometric, pentru raportul echimolecular între reactanți, în cazul a două proporții molare de catalizator și la temperaturi diferite. S-au determinat: constanta de viteză, ordinul de reacție, energia de activare, factorul de frecvență și entropia de activare a reacției. S-au pus în evidență reacțiile secundare, care au loc în timpul condensării în anumite condiții de reacție.

Într-o lucrare anterioară[1] s-a arătat că în timpul condensării F cu Ac în cataliza NaOH se produc următoarele reacții consecutive și concurente:



Formarea FAc constituie reacția principală (II) celelalte reacții (I, III–VI) sînt secundare.

Existența concomitentă a acestor reacții ne-a impus să studiem în primul rînd cinetica reacției globale, și în al doilea rînd să precizăm condițiile în care au sau nu loc reacțiile (I–VI).

* Sub numele de „monomer FA” se înțelege produsul total de condensare a furfuroului (F) cu acetona (Ac) în cataliza NaOH, care nu este un produs unitar, ci un amestec complex, format din: monofurfurilidenacetona (FAc), difurfurilidenacetona (F₂Ac), diacetonalcool (DacAl) oxid de mezitil (OM), polimeri inferiori precum și F și Ac neîntrați în reacție.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reacția globală a fost urmărită spectrofotometric în ultraviolet pentru formarea FAc și F_2Ac , și gravimetric pentru conversia F. S-a lucrat cu F și Ac purificate, în raportul echimolecular de obținere exclusivă a FAc. S-au folosit două proporții molare de catalizator 0,0062 și 0,025 moli NaOH la 0,1 moli de F. Concentrația de NaOH a fost de 1% în apă. Pentru fiecare proporție molară de catalizator s-a lucrat la 5 temperaturi diferite: 20, 25, 30, 35 și 40°C.

Reacțiile secundare au fost urmărite tot spectrofotometric pentru 0,025 moli NaOH, la temperatura de 20°C.

Reacția (I) de transformare a Ac în DAcAl cât și cea inversă a fost studiată pentru 0,1 moli Ac, respectiv 0,1 moli DAcAl, timp de 50 minute.

În cazul reacției (III) între F și DAcAl s-au folosit 0,1 F și 0,1 DAcAl moli.

Pentru stabilirea existenței reacției (V) dintre F și FAc s-a plecat de la cantitățile de F și FAc existente la două minute, în timpul reacției de condensare. Cele două minute reprezintă timpul necesar pentru introducerea catalizatorului și pentru care existau primele cantități determinate de F (0,0937 moli) și FAc (0,005 moli). O dată ce am stabilit existența acestei reacții, am urmărit viteza cu care se transformă FAc în F_2Ac , plecând de la cantitățile de F și FAc existente la 3 minute (perioada de început) și la 19 minute (perioada apropiată de mijlocul reacției).

Modul de lucru

Reacția globală s-a efectuat într-un balon cu trei gâturi de 100 ml. Unul din gâturile balonului era în legătură cu un refrigerent ascendent. Reacția a avut loc sub agitare puternică. F și Ac erau aduse la temperatura unde urma să aibe loc reacția și după aceea se introducea soluția de catalizator, cu o viteză de 5 ml pe minut. Pentru fiecare interval de timp studiat, reacția se oprea prin diluare cu alcool etilic p.a răcit și apoi totul era răcit.

Soluția din vasul de sinteză era pusă într-un balon cotate de 100 ml și se aducea la semn cu alcool. Din această soluție o parte se dilua mai departe, pentru determinarea spectrofotometrică a FAc și F_2Ac , iar altă parte se folosea la determinarea gravimetrică a F. Reacțiile secundare dintre Ac și NaOH, DAcAl și Na OH precum și F și DAcAl s-au urmărit tot pentru fiecare interval de timp și s-au determinat spectrofotometric produșii formați.

Reacția F cu FAc s-a efectuat la 20°C, timp de 20 minute după care se proceda ca mai înainte pentru a determina FAc și F_2Ac . Viteza de transformare s-a urmărit în intervalul 3—4 minute și 19—20 minute. Pentru primul interval s-a plecat de la 0,093 moli F, 0,005 moli FAc și 10 ml NaOH 1%. După 1 minut reacția era oprită și se determina FAc rămas și F_2Ac format. În cazul intervalului 19—20 minute s-a plecat de la 0,056 moli F, 0,031 moli FAc și 10 ml NaOH 1%. S-a lăsat 1 minut sub agitare și s-au determinat cantitățile de FAc și F_2Ac .

Rezultate și discuții

Concentrațiile obținute pentru F, FAc și F_2 Ac au fost reprezentate $c = f(t)$, pentru cele două proporții molare de catalizator și la cele cinci temperaturi fig. (1—6).

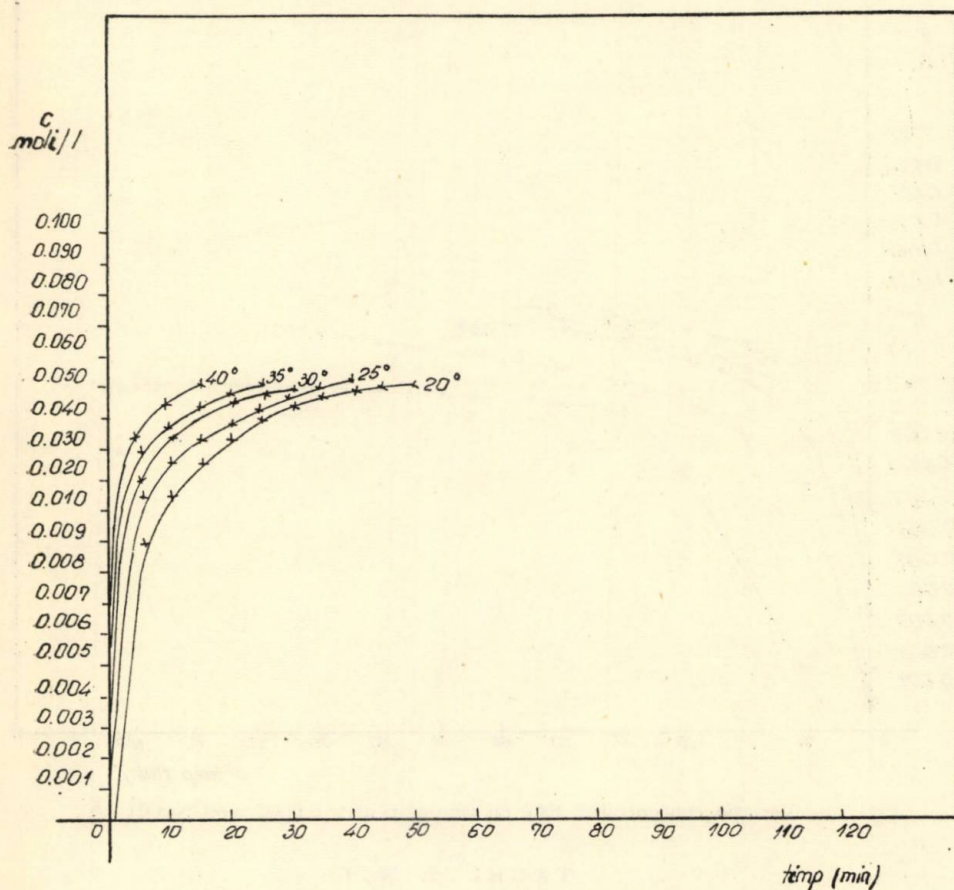


Fig. 1. — Variația concentrației FAc cu timpul pentru 0,025 moli NaOH 1%.

Din tabelul 1, se vede că pentru 0,0062 moli NaOH, la sfârșitul reacției raportul FAc/ F_2 Ac este de aproximativ 2: 1 pentru toate temperaturile, iar pentru 0.025 moli Na OH, raportul scade pe măsură ce crește temperatura. Ceea ce înseamnă că pentru o proporție mai mare de NaOH, cantitatea de F_2 Ac se mărește cu creșterea temperaturii.

Studiind variația concentrației F în timp (fig.5, 6) se poate vedea că în funcție de temperatură și proporția molară de catalizator, rămâne în fiecare caz o cantitate mai mare sau mai mică de F nereacționat. Intotdeauna la temperatura de 20° C cantitate de F rămasă nereacționată este mai mare decât

la temperaturile mai ridicate și în consecință timpul de reacție crește cu scăderea temperaturii.

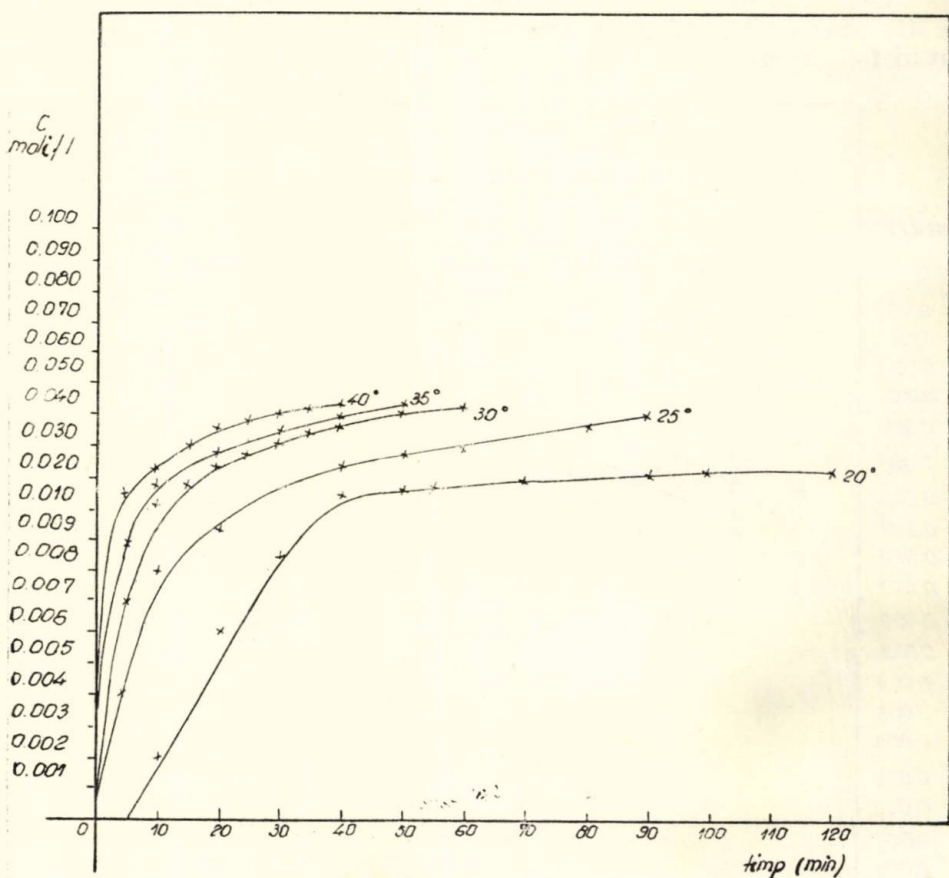


Fig. 2. — Variația concentrației FAc cu timpul pentru 0,0062 moli NaOH 1%.

TABELUL Nr. 1

T	0,0062 moli NaOH 1%					0,025 moli NaOH 1%					
	20°	25°	30°	35°	40°	20°	25°	30°	35°	40°	75°
FAc	0,024	0,042	0,042	0,042	0,042	0,052	0,0515	0,0515	0,0516	0,052	0,0517
F ₂ Ac	0,0138	0,018	0,0198	0,023	0,023	0,12	0,016	0,016	0,017	0,020	0,024
FAc/F ₂ Ac	1,73 : 1	2,33 : 1	2,33 : 1	2,12 : 1	1,80 : 1	4,3 : 1	3,3 : 1	3,2 : 1	3,2 : 1	2,6 : 1	2,1 : 1

Pe baza datelor obținute, s-a căutat să se afle ordinul de reacție în raport cu F. În acest scop s-a înlocuit concentrațiile F în formulele care dau constanta

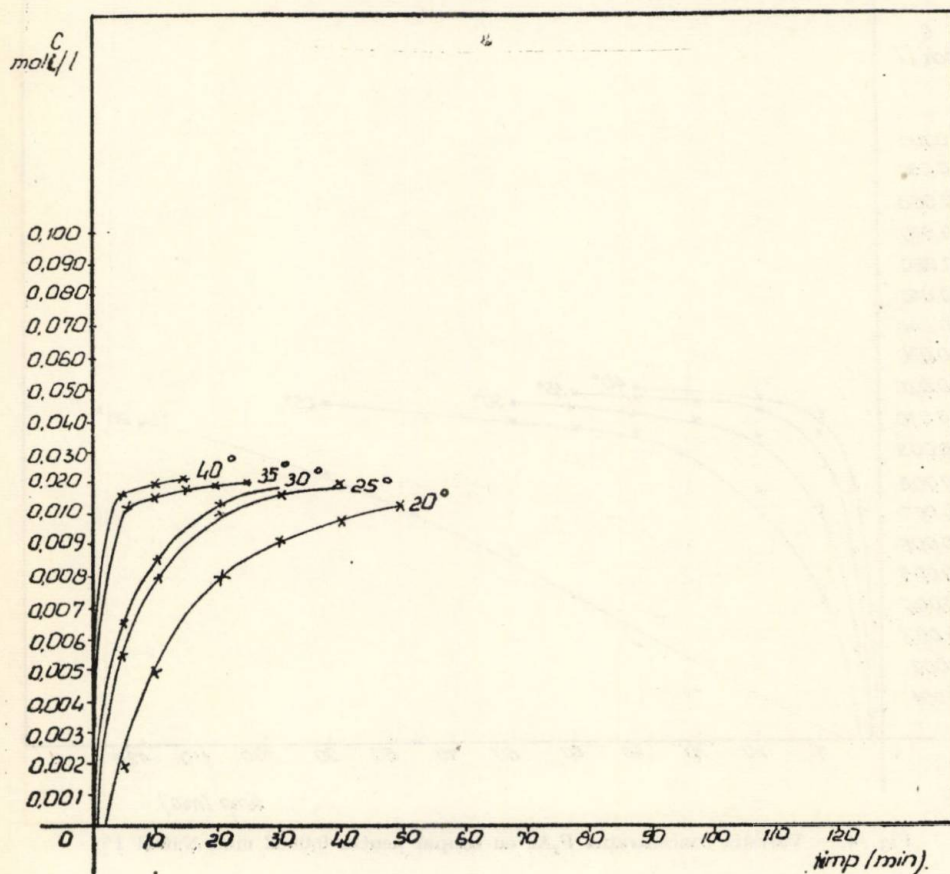


Fig. 3. — Variația concentrației F_2Ac cu timpul pentru 0,025 moli NaOH 1%.

de viteză, pentru diferite ordine de reacție. S-a constatat că datele verifică formula:

$$K = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$$

care corespunde unei reacții de ordinul $3/2$.

În tabela 2 sînt date constantele de viteză medie, pentru cele două proporții molare de catalizator și la cele 5 temperaturi. După cum se vede constanta de viteză crește cu temperatura pentru ambele proporții de catalizator.

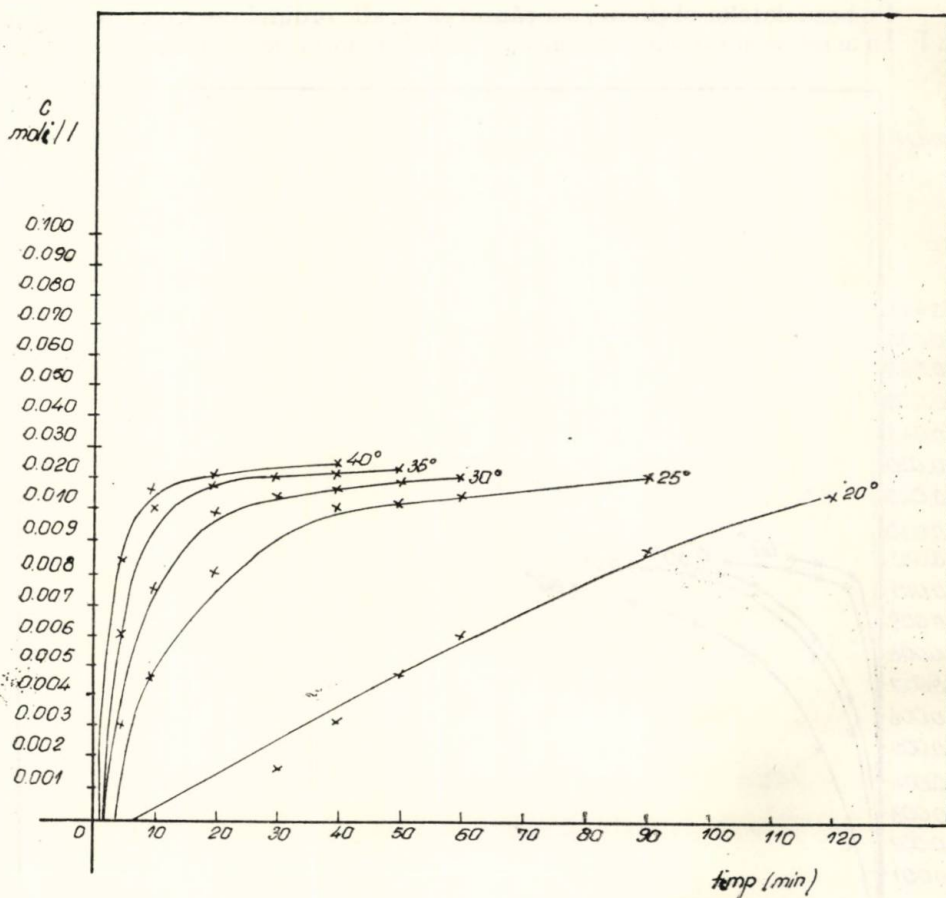


Fig. 4. — Variația concentrației F_2Ac cu timpul pentru 0,0062 moli NaOH 1%.

TABELUL Nr. 2

Temp. °C	K_v mediu	
	0,0062 moli NaOH %	0,025 moli NaOH 1%
20	$0,0416 \cdot 10^{-2}$	$0,232 \cdot 10^{-2}$
25	$0,1280 \cdot 10^{-2}$	$0,400 \cdot 10^{-2}$
30	$0,2370 \cdot 10^{-2}$	$0,536 \cdot 10^{-2}$
35	$0,4200 \cdot 10^{-2}$	$1,100 \cdot 10^{-2}$
40	$0,5500 \cdot 10^{-2}$	$1,710 \cdot 10^{-2}$

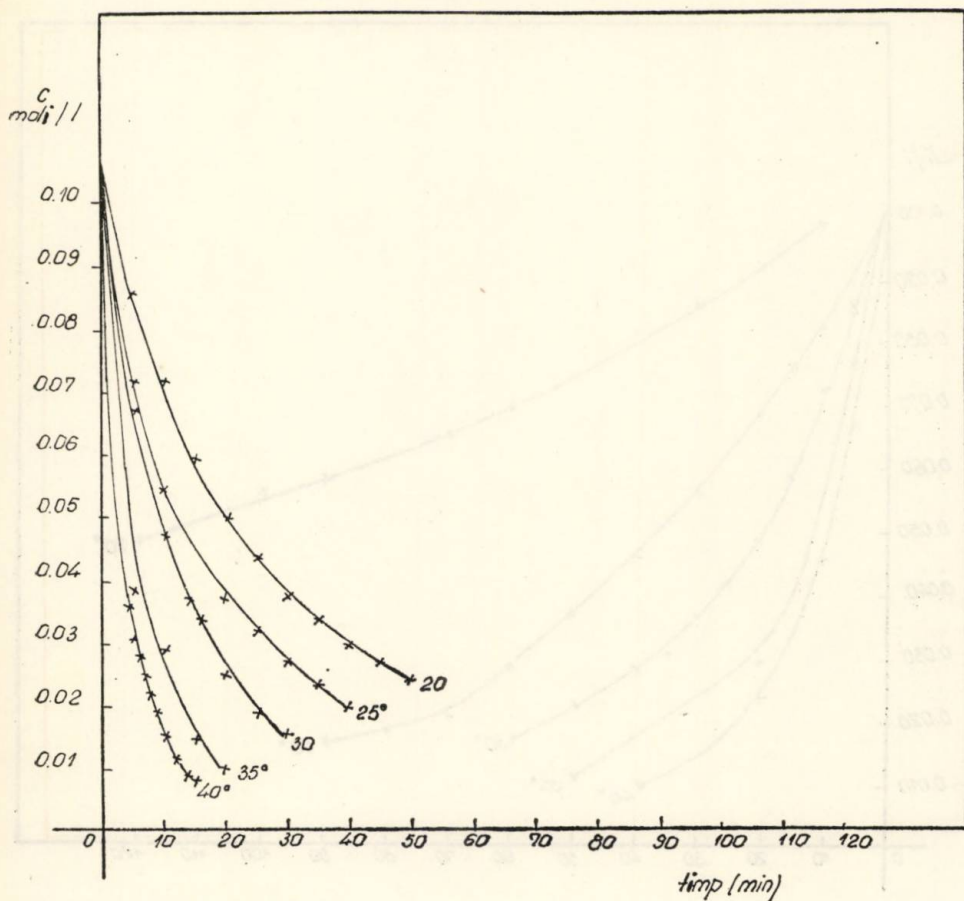


Fig. 5. — Variația concentrației F cu timpul pentru 0,025 moli NaOH 1%.

Energia de activare, în cazul celor două proporții molare de catalizator a fost determinată din panta curbei $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 7).

Din tabelul 3 se vede că energia de activare pentru 0,025 moli NaOH este mai mică decât pentru 0,0062 moli NaOH.

TABELUL Nr. 3

Proporția molară de catalizator (moli)	Energia de activare (cal)
0,0062	24.250
0,0250	17.400

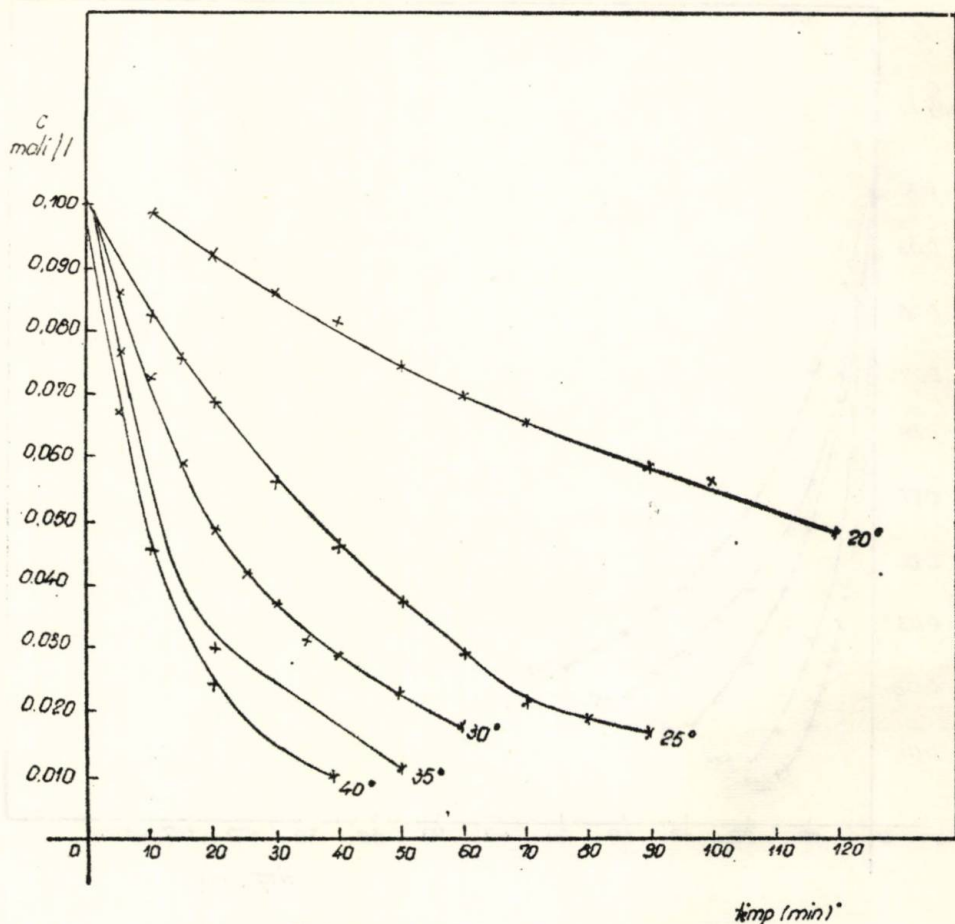


Fig. 6. — Variația concentrației F cu timpul pentru 0,0062 moli NaOH 1%.

Cunoscînd energia de activare și constanta de viteză s-a determinat factorul de frecvență (formula 1) și entropia de activare (formula 2).

$$K_v = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

$$K_v = \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Din tabelul 4 se vede că atât factorul de frecvență cît și entropia de activare, scad pentru proporția molară mai mare de catalizator.

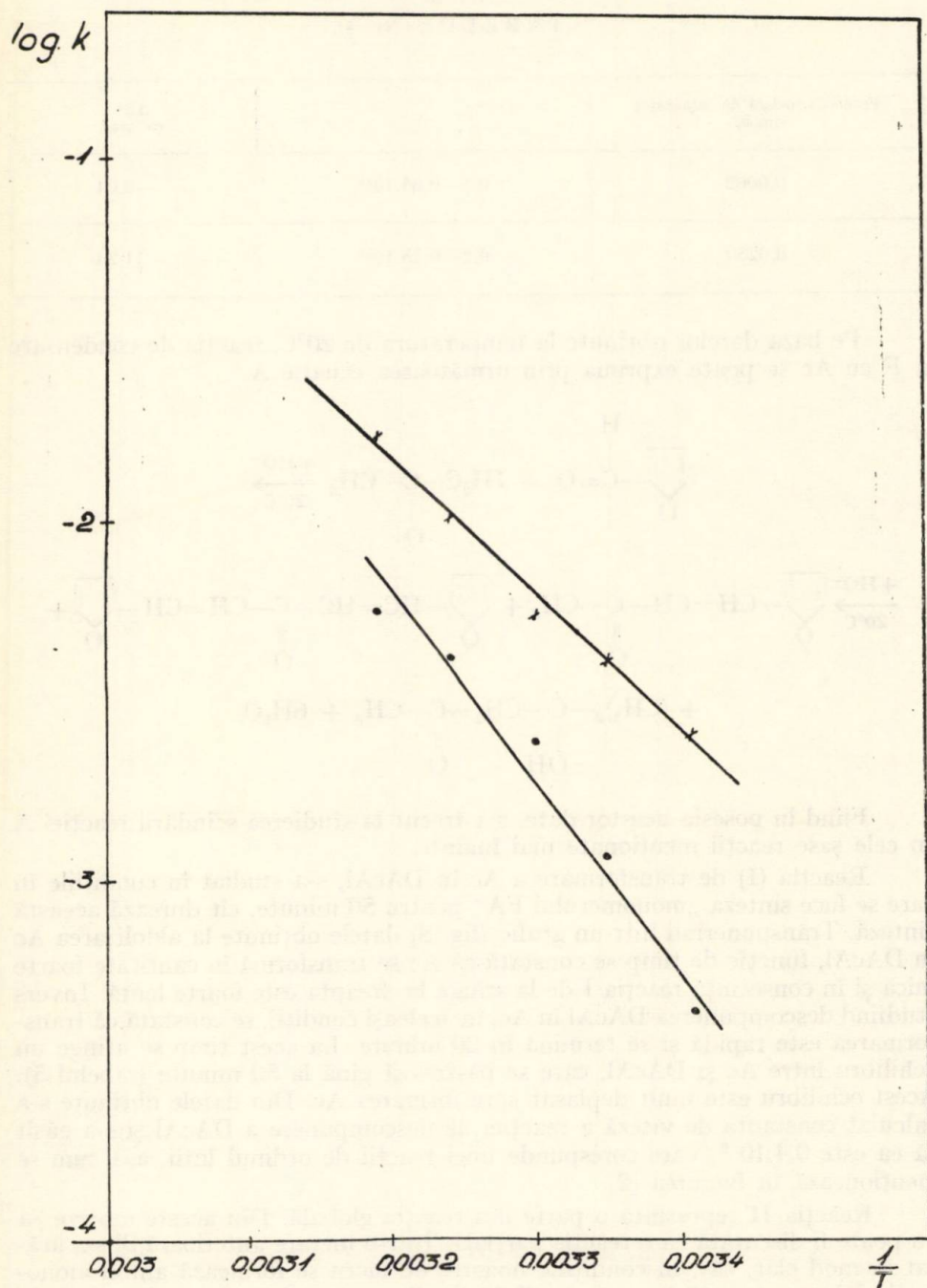
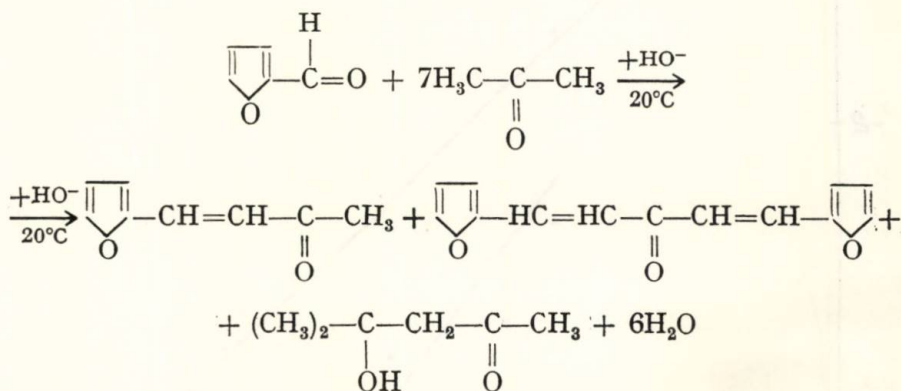


Fig. 7. — Variația logaritmului constantei de viteză cu inversul temperaturii absolute.

TABELUL Nr. 4

Proporția molară de catalizator (moli)	A	ΔS^* cal/grad
0,0062	$0,5 - 0,65 \cdot 10^{15}$	-9,04
0,0250	$0,2 - 0,25 \cdot 10^{11}$	-11,24

Pe baza datelor obținute la temperatura de 20°C, reacția de condensare a F cu Ac se poate exprima prin următoarea ecuație A



Fiind în posesia acestor date, s-a trecut la studierea scindării reacției A în cele șase reacții menționate mai înainte.

Reacția (I) de transformare a Ac în DAcAl, s-a studiat în condițiile în care se face sinteza „monomerului FA” pentru 50 minute, cât durează această sinteză. Transpunerînd într-un grafic (fig. 8) datele obținute la aldolizarea Ac în DAcAl, funcție de timp se constată că Ac se transformă în cantitate foarte mică și în consecință reacția I de la stînga la dreapta este foarte lentă. Invers studiind descompunerea DAcAl în Ac, în aceleași condiții, se constată că transformarea este rapidă și se termină în 20 minute. La acest timp se atinge un echilibru între Ac și DAcAl, care se păstrează pînă la 50 minute (tabelul 5). Acest echilibru este mult deplasat spre formarea Ac. Din datele obținute s-a calculat constanta de viteză a reacției de descompunere a DAcAl și s-a găsit că ea este $0,4 \cdot 10^{-2}$, care corespunde unei reacții de ordinul întâi, așa cum se menționează în lucrarea [2].

Reacția II reprezintă o parte din reacția globală. Din aceste motive ea nu poate fi discutată ca o reacție parțială. Într-o lucrare anterioară [3] s-a arătat în mod clar, că, în condițiile noastre de lucru se formează ambii monomeri și în consecință nu este posibilă studierea reacției pentru formarea în exclusivitate în FAC.

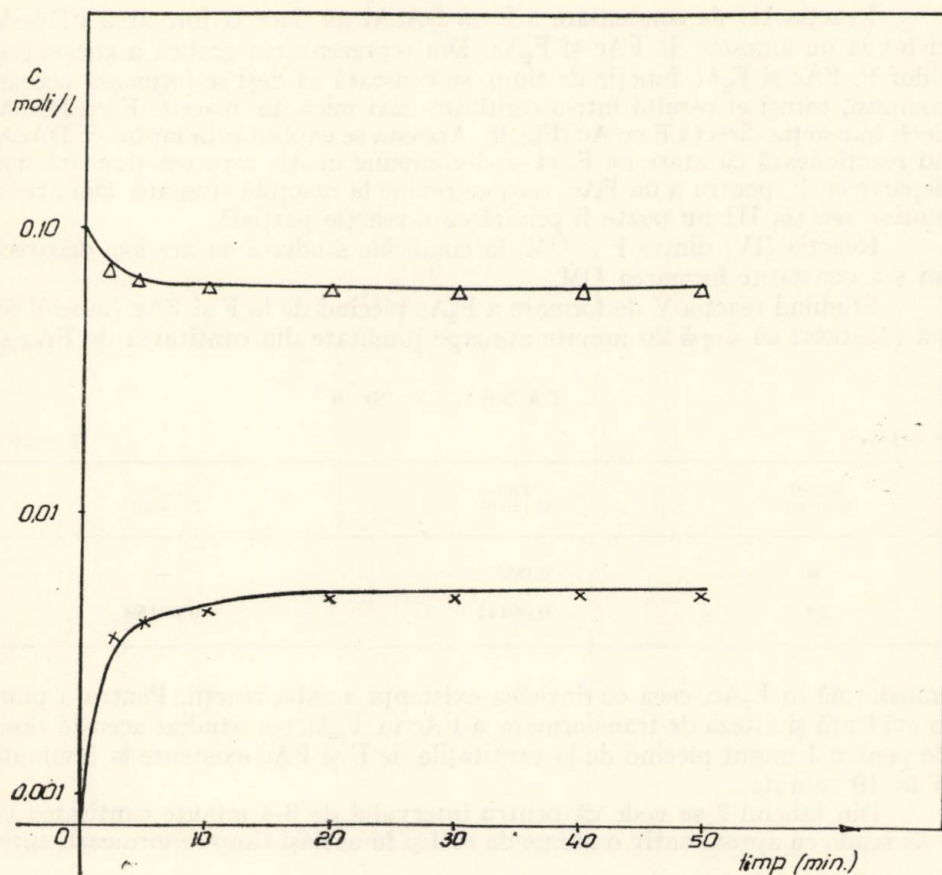


Fig. 8. — Variația concentrației acetonei cu timpul (curba de sus). Variația concentrației diacetonalcoolului cu timpul (curba de jos).

TABELUL Nr. 5

DAl + NaOH 1% 0,025 moli NaOH

T = 20 C

T (minute)	Ac C (moli)	DAl C (moli)	K_v
0	—	0,100	$0,4 \cdot 10^{-2}$
2	0,0234	0,0857	
6	0,0800	0,0600	
10	0,106	0,04700	
20	0,200	—	
40	0,200	—	
50	0,200	—	

Reacția III de condensare a F cu DAcAl nu duce la formarea FDAcAl ci tot la un amestec de FAc și F_2Ac . Din reprezentarea grafică a concentrațiilor F, FAc și F_2Ac funcție de timp, se constată că deși se formează aceeași compuși, totuși ei rezultă într-o cantitate mai mică în reacția F cu DAcAl decât în reacția directă F cu Ac (Fig. 9). Aceasta se explică prin faptul că DAcAl nu reacționează ca atare cu F, ci se decompune în Ac, care reacționează mai departe cu F, pentru a da FAc, ceea ce revine la reacțiile studiate. Din aceste motive reacția III nu poate fi privită ca o reacție parțială.

Reacția (IV) dintre F și OM, în condițiile studiate nu are loc, deoarece nu s-a constatat formarea OM.

Studiind reacția V de formare a F_2Ac plecând de la F și FAc (tabelul 6), s-a constatat că după 20 minute aproape jumătate din cantitatea de FAc se

TABELUL Nr. 6

F + FAc

T = 20°C

Timpul (minute)	FAc C (moli)	F_2Ac C (moli)
0	0,003	—
20	0,00141	0,00159

transformă în F_2Ac , ceea ce dovedea existența acestei reacții. Pentru a pune în evidență și viteza de transformare a FAc în F_2Ac s-a studiat această reacție pentru 1 minut plecând de la cantitățile de F și FAc existente la 3 minute și la 19 minute.

Din tabelul 7 se vede că pentru intervalul de 3-4 minute cantitatea de FAc scade cu aproximativ o miime de mol și în același timp se formează apro-

TABELUL Nr. 7

Timpul (minute)	Reacția globală F + Ac		Reacția parțială F + FAc		Reacția globală F + Ac		Reacția parțială F + FAc	
	3	4	3	4	19	20	19	20
F (moli)	0,093	0,0913	0,093	0,0871	0,056	0,051	0,056	0,0212
FAc (moli)	0,005	0,0069	0,005	0,0041	0,031	0,032	0,031	0,026
F_2Ac (moli)	0,0008	0,0009	0,000	0,0009	0,0084	0,0086	0,000	0,0044

ximativ o miime de mol F_2Ac . Adică într-un minut se formează din FAc aceeași cantitate de F_2Ac cât se formează în 4 minute în reacția dintre F și Ac. Aceasta înseamnă că viteza de transformare a FAc în F_2Ac crește când în reacție nu e

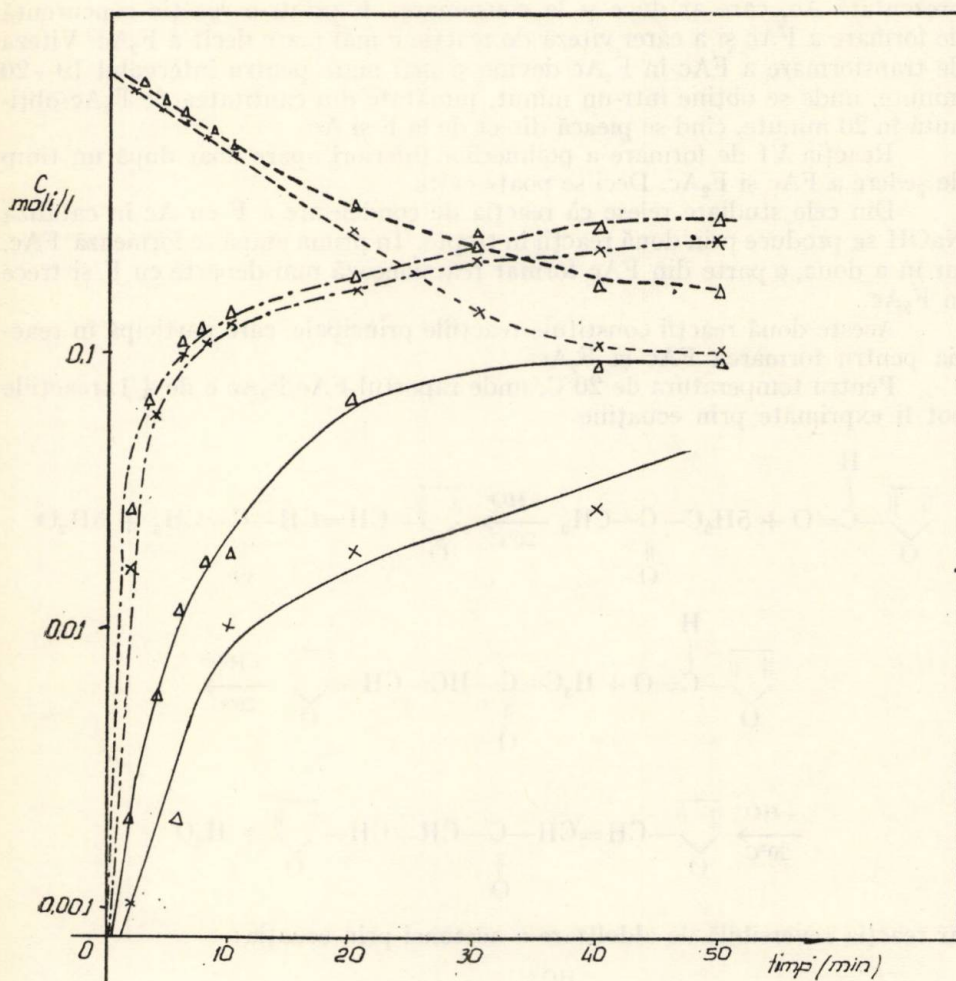


Fig. 9. — Variația concentrațiilor de F, FAC și F_2Ac în cazul condensării F cu Ac și în cazul condensării F cu DACAl.

- a) Curba $x-x-x$ reprezintă variația concentrației F_2Ac cu timpul în cazul condensării F cu DACAl.
b) Curba $\Delta-\Delta-\Delta$ reprezintă variația concentrației F_2Ac cu timpul în cazul condensării F cu Ac.
c) Curba $x-.-x-$ reprezintă variația concentrației FAC cu timpul în cazul condensării F cu DACAl.
d) Curba $\Delta-.-\Delta-$ reprezintă variația concentrației FAC cu timpul în cazul condensării F cu Ac.
e) Curba $x x x$ reprezintă variația concentrației F cu timpul în cazul condensării F cu Ac.
f) Curba $\Delta \Delta \Delta$ reprezintă variația concentrației F cu timpul în cazul condensării F cu DACAl.

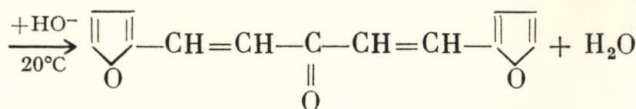
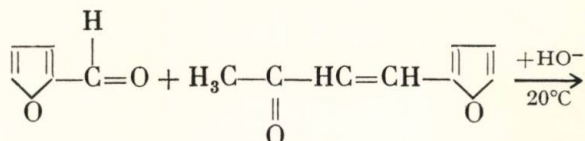
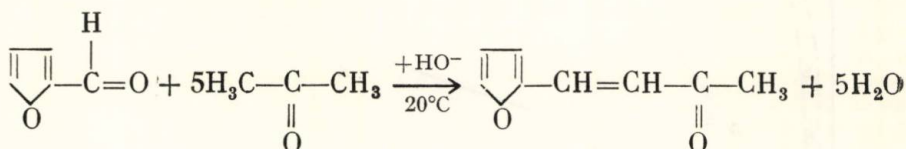
prezentată Ac, care ar duce și la consumarea F printr-o reacție concurentă de formare a FAc și a cărei viteză de reacție e mai mare decât a F₂Ac. Viteza de transformare a FAc în F₂Ac devine și mai mare pentru intervalul 19—20 minute, unde se obține într-un minut, jumătate din cantitatea de F₂Ac obținută în 20 minute, când se pleacă direct de la F și Ac.

Reacția VI de formare a polimerilor inferiori apare doar după un timp de ședere a FAc și F₂Ac. Deci se poate evita.

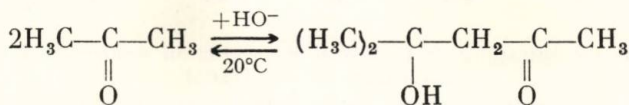
Din cele studiate reiese că reacția de condensare a F cu Ac în cataliza NaOH se produce prin două reacții în trepte. În prima etapă se formează FAc, iar în a doua, o parte din FAc format reacționează mai departe cu F și trece în F₂Ac.

Aceste două reacții constituie reacțiile principale, care participă în reacția pentru formarea FAc și F₂Ac.

Pentru temperatura de 20°C, unde raportul FAc/F₂Ac e de 4/1, reacțiile pot fi exprimate prin ecuațiile



iar reacția reversibilă de aldolizare a acetonei prin ecuația:



CONCLUZII

Reacția de condensare a F cu Ac în cataliza NaOH corespunde unei reacții de ordinul 3/2.

La această reacție participă trei reacții, dintre care două reacții sînt în trepte și anume formarea FAc și transformarea lui în F₂Ac și paralele cu reacția reversibilă de aldolizarea acetonei.

BIBLIOGRAFIE

1. D. A. Isăcescu, I. Gavăt, C. Stoicescu, C. Vass și I. Petruș: Rev. Roumaine Chim. 10, 219—231 (1965).
2. A. Basinski și A. Narebska: Roczniki Chemii, 35, 1131 (1961).
3. D. A. Isăcescu și Ingrid Rebedea: Rev. Roumaine Chim., 10, 591—597 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФУРФУРОЛА LI.

кинетика образования «мономера Fa» кинетическое

исследование эквимолекулярного отношения между реаكتивами

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Конденсация фурфурола с ацетоном при катализе NaOH была исследована в спектрофотометрическом плане для эквимолекулярного отношения между реаكتивами в случае двух молярных катализаторских пропорций и при разных температурах. Были установлены контакты скорости, разряд реакции, энергия активации, фактор частотности и энтропия активации реакции. Были выявлены второстепенные реакции, которые имеют место во время конденсации в определенных условиях реакции.

LA CINÉTIQUE DE LA FORMATION DU „MONOMÈRE FA“

I. L'étude cinétique pour le rapport équimoléculaire entre les réactants

RÉSUMÉ

La condensation du furfureol avec l'acétone dans la catalyse NaOH a été observée spectrophotométriquement, pour le rapport équimoléculaire entre les reactants, dans le cas de deux proportions molaires de catalyseur et à diverses températures. On a déterminé: la constante de vitesse, l'ordre de réaction, l'énergie d'activation, le facteur de fréquence et l'entropie d'activation de la réaction. On a mis en évidence les réactions secondaires, qui ont lieu pendant la condensation pour certaines conditions de réaction.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

OFFICE OF THE DEAN OF THE FACULTY

540 EAST 58TH STREET, CHICAGO, ILL. 60637

DEAN OF THE FACULTY

MEMORANDUM FOR THE DEAN OF THE FACULTY

FROM: [Name]

SUBJECT: [Subject]

1. PURPOSE OF THE STUDY

The purpose of this study is to determine the effect of [Subject] on [Subject].

2. SUMMARY OF THE STUDY

The study was conducted over a period of [Time] and involved [Number] subjects.

The results of the study are as follows:

[Results]

[Results]

[Results]

LE MÉCANISME DE L'HYDROLYSE ACIDE DES DISPIRANS DE LA SÉRIE DU 7-OXA-14-AZA-DISPIRO [5, 1, 5, 2] PENTADÉCANÉ

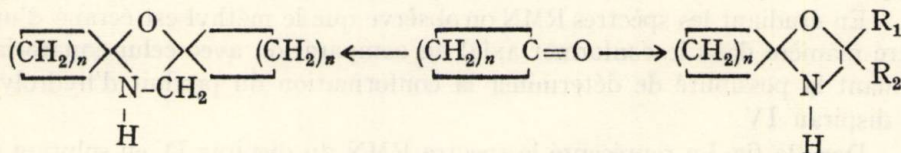
F. COCU, G. NICOLAU, N. BĂRBULESCU, CR. GREFF
et C. BĂLĂIȚĂ

On a mis en évidence les produits d'hydrolyse acide du 9-méthyl-7-oxa-14-aza-dispiro (5, 1, 5, 2) pentadécane, par spectrographie RMN et à l'aide des composés d'insertion avec la thiourée.

On a constaté l'apparition en première étape d'un conformer axial de la 2-méthylcyclohexanone (instable), et son isomérisation rapide dans son conformer équatorial plus stable.

Les résultats obtenus ont permis de tirer des conclusions sur le mécanisme de l'hydrolyse acide du dispiran étudié.

Par la condensation des cyclanones avec des β amino alcools, on obtient des oxazolidines substituées avec une structure mono- ou dispiranique, selon la nature de l'amino alcool utilisé (1—5).



La cyclohexanone, ses dérivées alcoylées et les γ -pipéridones N-alcoylées forment des composées dispiroxazolidiniques par condensation avec l'1-hydroxycyclohexyl méthyl amine: la structure de ces composés a été établie par spectroscopie IR et RMN.

Pour étudier la stéréochimie de cette réaction on a étudié dans un travail antérieur [4] la condensation de la 2-méthylcyclohexanone avec 1-hydroxycyclohexylméthyl amine [II, $\text{R}_1 \text{ R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$]. A l'aide des spectres RMN de la dispiroxazolidine obtenue et de son dérivé γ N-acétylé on a établie que la groupe méthylique possède une conformation axiale, comme est représentée dans la structure IV.

Il est bien connu que le cycle oxazolidinique est très sensible à l'action des acides, qui produisent d'habitude son ouverture [11].

La protonisation des oxazolidines peut avoir lieu soit à l'atome d'oxygène, soit à celui d'azote. Selon le hétéroatome auquel a eu lieu la protonisation, la réaction d'hydrolyse peut se dérouler par la scission de la liaison C-N ou C-O.

Les études cinétiques sur l'hydrolyse de quelques oxazolidines effectuées par F i f e et H a g o p i a n [12] ont conduit à la conclusion que la scission du cation intermédiaire en solution acide a lieu par la scission de la liaison C-O, mais qu'il est possible aussi la scission de la liaison C-N.

Pour ces considérations présente intérêt l'étude du comportement à l'hydrolyse acide, du dispiran IV, qui contient un méthyl—9 en position axiale [4]. Dans le schéma 1 sont représentées les deux possibilités d'hydrolyse du dispiran IV par la voie A (protonisation à l'atome d'azote) ou par la voie B (protonisation à l'atome d'oxygène).

La protonisation à l'atome d'azote (voie A) mène à l'intermédiaire cationique VI stabilisé par la participation du groupement aminique protoné. Cet intermédiaire conduit ensuite à la 2—méthyl cyclohexanone XII avec un méthyl en conformation axiale. Il se forme aussi le carbocation VIII qui, par élimination d'un proton conduit à 1-cyclohexénylméthylamine IX, ou, sous l'action d'une molécule d'eau suivie de l'élimination d'un proton, peut aussi former 1—hydroxycyclohexylméthylamine X.

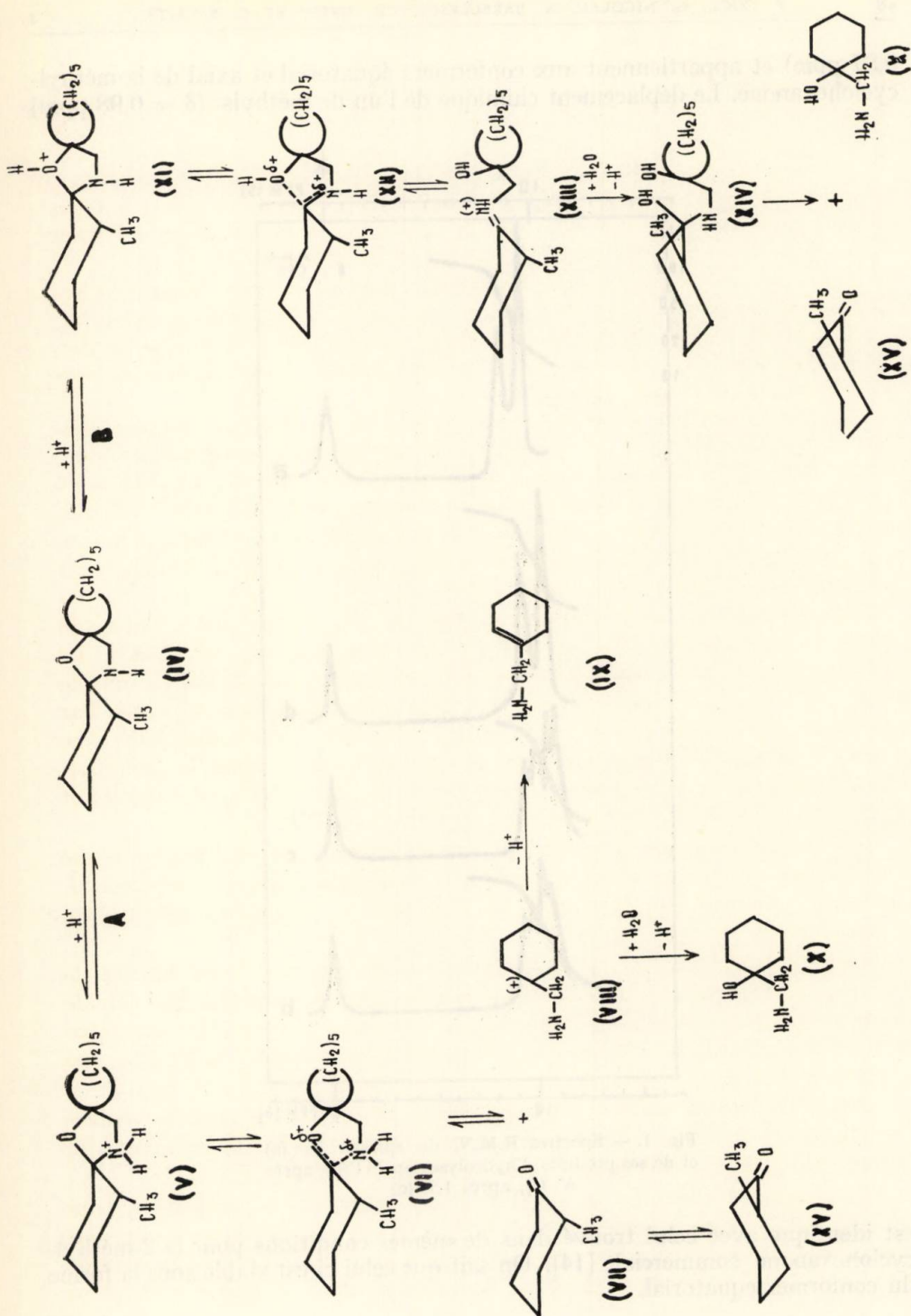
La protonisation de l'atome d'oxygène (la voie B) mène à la base de S c h i f f protonée XIII en passant par les intermédiaires XI et XII. Le choc produit par l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome de carbon de la base de S c h i f f protonée, détermine l'inversion du cycle. Par conséquence après l'élimination d'un proton, il résulte l'aminodiol XIV avec un méthyl en position équatoriale, qui se décompose en donnant la 2—méthyl-cyclohexanone XV avec le méthyl en γ conformation équatoriale stable, et l'1-hydroxycyclohexylméthylamine X.

En étudiant les spectres RMN on observe que le méthyl est écrané d'une autre manière dans le conformer axial en comparaison avec celui équatorial, donnant la possibilité de déterminer la conformation du produit d'hydrolyse du dispiran IV.

Dans la fig. 1 a représenté le spectre RMN du dispiran IV en solution de tétrachlorure de carbon. A cette solution on a ajouté une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré et on a constaté l'apparition d'un quartet assymétrique dans le domaine caractéristique des protons méthyliques (fig. 1 b) qui correspondent à deux types de groupements $>\text{CH}-\text{CH}_3$.

Après cca 30' le rapport des composants du quartet se modifie visiblement (fig. 1 c) et après 1 h de l'addition de l'acide on observe seulement un doublet (fig. 1 d) caractéristique pour la groupe $>\text{CH}-\text{CH}_3$.

Le quartet observé est le résultat de la superposition partielle de deux doublets centrés respectivement à $\delta = 0,98$ ppm et $\delta = 1,03$ ppm. Les déplacements chimiques de ces deux types de méthyl sont très différents en comparaison avec le déplacement chimique du méthyl dans le dispiran IV ($\delta =$



0,87 ppm) et appartiennent aux conformers équatorial et axial de la méthylcyclohexanone. Le déplacement chimique de l'un de méthyls ($\delta = 0,98$ ppm)

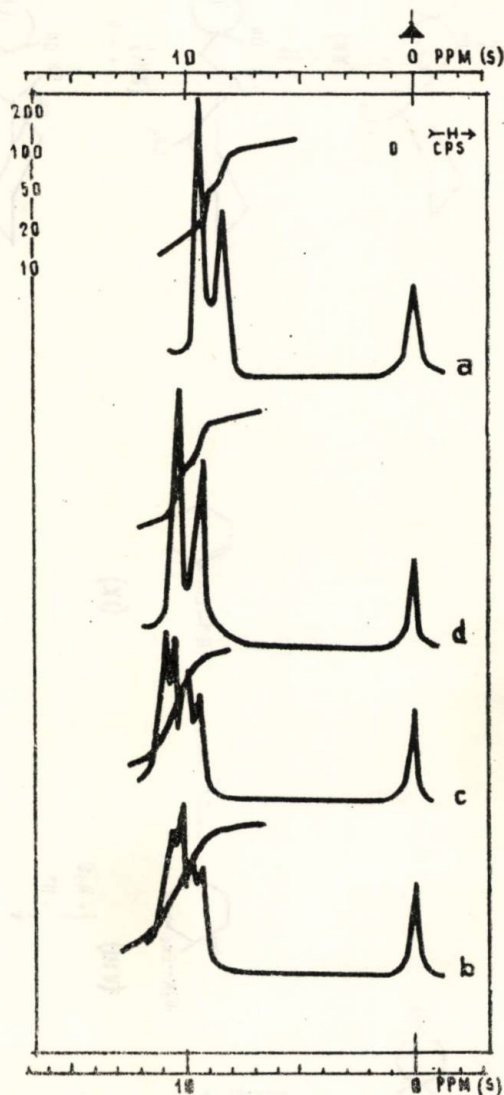
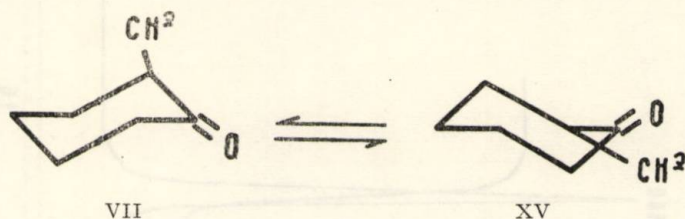


Fig. 1. — Spectres R.M.N. du spirane IV (a) et de ses produits d'hydrolyse : après 1' (b), après 5' (c), après 1 h (d)

est identique avec celui trouvé dans de mêmes conditions pour la 2-méthylcyclohexanone commerciale [14]. On sait que celui ci est stable sous la forme du conformer équatorial.

La disparition en 1 h du doublet centré à $\delta = 1,03$ ppm correspond à l'instabilité du conformer axial VII et à la transformation rapide dans le conformer équatorial XV, selon l'équilibre conformationnel:



Ce comportement concorde avec la valeur relativement élevée (2, 16—2,18 kcal/mole) de l'énergie d'inversion du cycle dans la 2-méthylcyclohexanone déterminé antérieurement [15,16]. Selon K a t r i t z k y [17] la proportion à l'équilibre du conformer axial, ne dépasse pas 5—7%.

Il résulte de la fig. 1 la transformation rapide du conformer axial VII en son conformer équatorial (XV). Il en résulte aussi que le méthyl équatorial entre en résonance aux champs plus élevé en comparaison avec le méthyl axiale, aux champs plus élevé en comparaison avec le méthyl axiale. Ce comportement confirme l'interprétation récente de K a r a b a t s o s [18] pour l'anisotropie diamagnétique du groupe carbonyle, qui considère que le méthyl équatorial doit être plus écrannés que cel axial.

Les spèctres RMN des produits d'hydrolyse acide du dispiran IV présentés dans la fig. 1 nous ont permis de déduire que le cycle oxazolidinique doit se protoner à l'atome d'azote et qu'il a lieu la scission de la liaison C—N par la voie A, puisque la conformation axiale du méthyl se conserve aussi dans la 2-méthylcyclohexanone VII, résultée par l'hydrolyse. Une preuve supplémentaire en faveur de cette interprétation est l'isolation du clorhydrat de l'amine IX, qui présente dans son spèctre RMN (fig. 2) un signal à $\delta = 6,40$ [14] caractéristique pour le proton oléfinique.

L'hydrolyse de la dispooxazolidine IV passe donc de préférence par la voie A, tandis que dans l'hydrolyse des oxazolidines 2-aryl — substituées prédomine la voie B. Cette différence peut être attribuée à la stabilisation de la base Schiff protonée, par conjugation avec le noyau aromatique.

Puisque par l'hydrolyse acide du dispiran IV il en résulte au début le conformer axial de la 2-méthylcyclohexanone qui ne peut pas être isolé dans des conditions habbituelles, on a étudié la possibilité de bloquer cet équilibre conformationnel à l'aide des composés d'insertion.

Une analyse conformationnelle ressemblante a été effectuée par C r a m e r [19] à l'aide des composés d'insertion formés entre les cyclodextrines et les deux conformers de l'acétate de mentyle.

Dans un autre travail [20] on a présenté la formation des composés d'insertion (adducts) de la thiourée avec des dispirans oxazolidiniques du type du dispiran IV. La capacité des dérivés du cyclohexane de former des composés d'insertion avec la thiourée est bien connue [21—22].

On a obtenu les adducts de la thiourée avec le dispiran IV (température de dissociation = 102—105°C) et avec la 2-méthylcyclohexanone com-

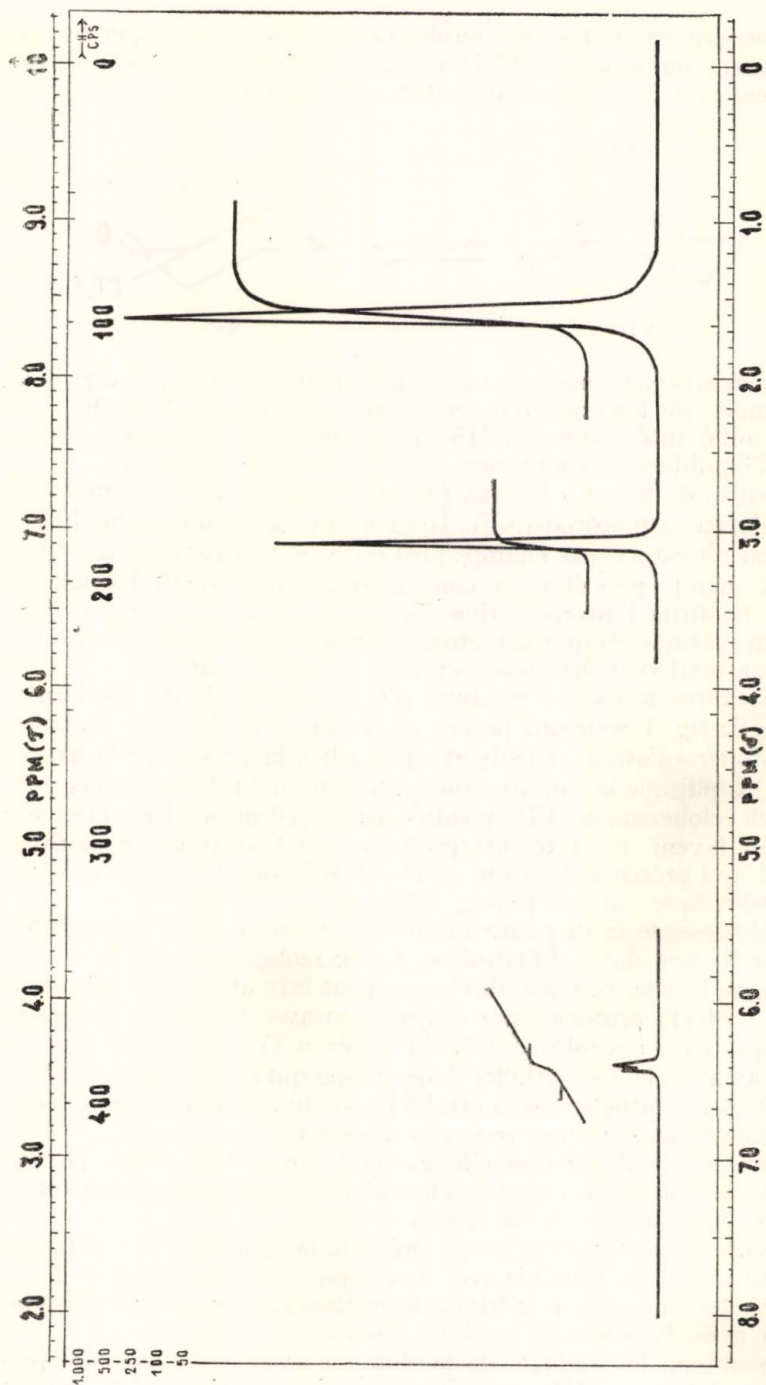


Fig. 2. — Spectre R.M.N. du chlorhydrate de l'amine IX

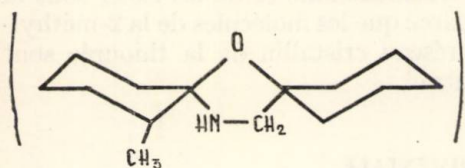
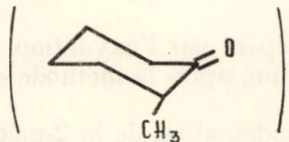
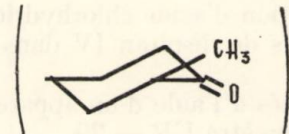
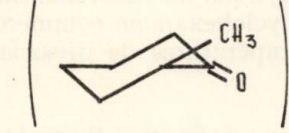
mercielle (t. dis. = 62—65°). Ensuite, on a effectué l'hydrolyse du dispiran IV avec l'acide chlorhydrique dans la tétrachlorure de carbon, et on a préparé à plusieurs intervalles de temps, des adducts de la thiourée avec la 2-méthylcyclohexanone résulté par l'hydrolyse.

Si on prépare l'adduct immédiatement après l'hydrolyse, on obtient un composé d'insertion avec une température de dissociation de 92—95°. Après quelques heures, une autre partie du produit de l'hydrolyse, forme avec la thiourée un adduct qui se dissocie à 62—65°. A l'aide des températures de dissociation des adducts (qui, on sait qu'ils sont déterminés par la nature du composant inclus dans le réseau cristallin de la thiourée) on peut déduire qu'immédiatement après l'hydrolyse du dispiran, il se forme un adduct avec l'un des conformers de la 2-méthylcyclohexanone (celui axial) et que celui ci passe en temps dans le conformer stable de la 2-méthylcyclohexanone (équatorial), parce que la température de dissociation de l'adduct préparé après quelques heures (de la hydrolyse) est la même (62—65°) avec celle de l'adduct thiourée-2-méthylcyclohexanone commerciale (tab. 1).

On a effectué l'hydrolyse dans des conditions différentes (tableau 2) en obtenant les meilleurs résultats dans les cas III et IV (pH = 5, t. = 45°C)

TABLEAU No. 1

Températures de dissociation des adducts de la thiourée

	THIOURÉE	102 - 105° C
 PRODUIT D'HYDROLYSE	THIOURÉE	92 - 95° C
 PRODUIT D'HYDROLYSE APRÈS 3 h.	THIOURÉE	62 - 65° C
 COMMERCIALE	THIOURÉE	62 - 65° C

en concordance avec les observations faites par Jencks [23] sur l'hydrolyse des autres composés carbonyliques.

Dans les cas II et IV on a isolé en état de pureté sous la forme d'adducts, les deux conformers de la 2-méthylcyclohexanone.

Les adducts de la thiourée avec la 2-méthylcyclohexanone résultée par l'hydrolyse du dispiran ont été décomposés avec du tétrachlorure de carbone et on a fait le spectre IR. Dans le spectre apparaisse la bande d'absorption caractéristique pour la 2-méthylcyclohexanone ($\nu >C=O$ 1720 cm^{-1}). Le spectre IR de la 2-méthylcyclohexanone commerciale est identique avec celui obtenu par l'hydrolyse du dispiran IV.

La stabilité des adducts de la thiourée avec les deux conformers de la 2-méthylcyclohexanone est différente. Ainsi, l'adduct avec le conformer équatorial (t. dis. = 62–65°) se décompose après 2–3 heures (tableau 3) pendant que l'adduct avec le conformer axial (t. dis. = 92–95°) est stable quelques jours à la température ambiante, ce qui est en concordance avec la température de dissociation plus élevée de ce dernier.

Les résultats obtenus à l'aide des composés d'insertion sont en concordance avec ceux obtenus par les spectres de RMN qui indiquent un mécanisme d'hydrolyse du dispiran IV par la voie A, par protonisation préférentielle à l'atome d'azote.

Ces résultats montrent aussi, qu'il existe la possibilité de „fixer“ l'équilibre des deux conformers de la 2-méthylcyclohexanone et de les isoler sous la forme de leurs adducts avec la thiourée, parce que les molécules de la 2-méthylcyclohexanone qui sont fixées dans le réseau cristallin de la thiourée sont empêchées de passer d'une forme à l'autre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. La 2-méthylcyclohexanone a été préparé par l'oxydation du 2-méthylcyclohexanol avec du bichromate de sodium, après la méthode de Brown [24].

2. Le dispiran IV a été préparé par condensation de la 2-méthylcyclohexanone avec 1-hydroxycyclohexylméthylamine [4] t. e. = 144°/3 mm Hg; $n^{20}_D = 1,4936$.

3. L'hydrolyse a été effectuée par addition d'acide chlorhydrique conc. dans des proportions variables à des solutions de dispiran IV dans le tétrachlorure de carbone (tab. 2).

4. Les spectres de RMN ont été effectués à l'aide d'un appareil Varian A-60*, et les spectres IR à un spectrophotomètre UR-20.

5. Les composés d'insertion ont été obtenus par l'addition aux solutions saturées de thiourée dans l'alcool méthylique ou l'acétone, du dispiran IV, ses produits d'hydrolyse, ou la 2-méthylcyclohexanone commerciale, dissouts dans tétrachlorure de carbone. Les températures de dissociation ont été déterminées au microscope Boetius.

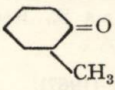
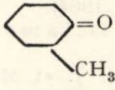
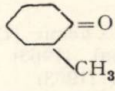
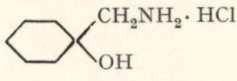
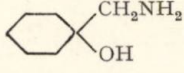
* Nous remercions par cette voie à Filip Kiraleu du Centre de Recherches de Chimie Organique de l'Académie R. S. Roumaine

TABLEAU No. 2

L'hydrolyse du dispiran IV

Dispiran IV (0,5 ml.)	CCl ₄ (ml)	HCl (ml)	H ₂ O (ml)	t°C
I	3	0,15	—	30
II	3	0,20	0,25	30
III	2	0,25	0,25	45
IV	2	0,25	0,75	45
V	1	0,25	1	30
VI	1	0,50	1	45

TABLEAU No. 3

Thiourée dans:	Composant inclus	Température de dissociation		
		Immédiatement	Après 15'	Après 3h
Acétone		62–65 °C	62–65 °C	décomposé
Alcool méthylique		62–65 °C	62–65 °C	„
Acétone	CCl ₄	~25 °C	décomposé	„
Alcool méthylique	CCl ₄	~25 °C	„	„
„ „	 dans CCl ₄	62–65 °C	62–65 °C	„
„ „		—	—	—
„ „		—	—	—

6. On a vérifié avec de la tétrachlorure de carbone pure, que l'adduct qu'elle forme avec la thiourée est très instable (t. dis. = 25—28°) et se décompose immédiatement à la température ambiante. Par conséquence, d'une solution de méthylcyclohexanone en tétrachlorure de carbone, se forme à la température ambiante, l'adduct de la thiourée seulement avec la méthylcyclohexanone (tableau 3). On a aussi vérifié que l'1-hydroxycyclohexylméthylamine X ne forme pas d'adduct avec la thiourée ni sous la forme de son chlorhydrate, ni sous la forme de la base libre (tab. 3).

11 XII 1968

Chaire de Chimie Organique
Faculté de Chimie
Université de Bucharest

BIBLIOGRAPHIE

1. Bergmann, E. O. et Kaluszyner A.: *Rec. Trav. Chim.*, 78, 315 (1959).
2. Bărbulescu N. et Stoica M.: *Rev. Chim. (București)* 15, 675 (1964).
3. Bărbulescu N., Greff C. et Bălăiță C.: *Rev. Roum. Chim.*, 12, 705 (1967).
4. Bărbulescu N., Greff C., Cocu F. et Bălăiță C.: *Rev. Chim. (București)* 19, 369 (1968).
5. Bărbulescu N., Bălăiță C. et Greff C.: (à paraître) *Rev. Chim. (Buc.)*
6. Katritzky A. R. et Ambler A. P.: *Physical methods in heterocyclic chemistry* cap. 10, Acad. Press. (1963).
7. Bergmann E. O.: Zimkin E. et Pinchas, S. *Rec. trav. chim.* 71, 168 (1952).
8. Bergmann E. O.: Zimkin E. et Pinchas S., *Rec. trav. chim.* 71, 237 (1952).
9. Habermehl G.: *Chem. Ber.* 96, 2029 (1963).
10. Partsch R.: *Tetrahedron Letters*, 1361 (1966).
11. Laurent P. A.: *Bull. Soc. Chim. France*, 571 (1967).
12. Fife T. H. et Hagopian L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1007 (1968).
13. Jencks W. P.: *Progr. Phys. Org. Chem.*, 2, 63 (1964).
14. Bory S., Fetizon M., Laszlo P. et Williams D. H.: *Bull. Soc. Chim. France* 2541 (1965).
15. Eliel E. L., Allinger N. L., Angyal S. J. et Morrison D. A.: *Conformational Analysis*, Interscience, New-York (1965) p. 113.
16. Cotterill W. D. et Robinson M. J. T.: *Tetrahedron*, 20, 765, 777 (1964).
17. Katritzky A. R., *Bull. Soc. Chim. France*, 3585 (1967).
18. Karabatsos G. J., Sonnichsen G. C. H. et N et Fenoglio D. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5067 (1967).
19. Cramer F. et Dietsche W.: — *Chem. Ber.*, 92 378 (1959).
20. Nicolau G., Bărbulescu N., Greff C. et Bălăiță C.: *Rev. Chim. (București)*, 20, 559, (1969).
21. Schlenk W. Jr.: *Methoden der Organischen Chemie* (I) 933 (1958)
22. Nishikawa Masao: — *Chem. Ind. (London)* (1963) p. 256.
23. Bhatnagar V. M.: *J. Sci. Ind. Res.* 22, 44 (1963)
24. Brown H. C. et Garg C. P.: *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2952 (1961).

COMBINAȚII COMPLEXE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE CU ARSINE TERȚIARE

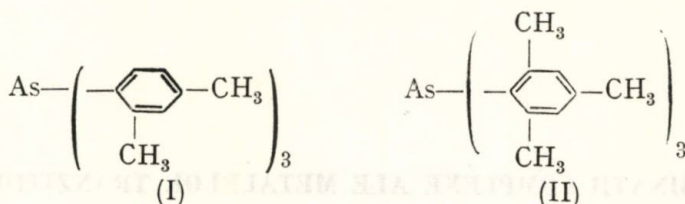
I COMBINAȚII COMPLEXE ALE PLATINEI (II) CU TRIARIL-ARSINE

D. NEGOIU și V. ȘERBAN

S-au preparat combinații complexe ale halogenurilor platinei (II) cu trim-xilil-arsina și trimezitol-arsina, discutându-se capacitatea de coordonare a triaril-arsinelor substituite după frecvența benzii dată de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ din spectrul electronic al liganzilor și după stabilitatea compușilor obținuți. Se discută de asemenea existența izomeriei geometrice în această clasă de compuși.

Spre deosebire de aminele terțiare alifaticе, care de obicei nu se coordinează la săruri metalice, dar asemănător fosfinelor analoge¹, arsinele terțiare formează combinații complexe cu toate metalele tranziționale². Cele mai stabile, de la care s-au separat chiar izomeri geometrici, sînt cele de forma $[MX_2L_2]$ date de metalele platinice. Prezentînd un mare interes din punct de vedere al tipului de legătură metal-atom donor din ligand, ca și prin proprietățile lor catalitice în unele reacții de polimerizare din chimia organică, studiul combinațiilor complexe cu această nouă clasă de liganzi a fost mult dezvoltat în ultimele două decenii. Di- tri- și tetra-arsinele, funcționînd ca liganzi bi-, tri-, respectiv tetra—dențați (dintre care cu mult cea mai importantă este o-fenilenbisdiemtil-arsina) dau numeroși compuși coordinativi, adesea foarte stabili. Numărul combinațiilor complexe cu mono-arsine terțiare este însă cu mult mai mic și dintre aceștia cei mai stabili și mai bine studiați sînt compușii paladiului (II) și platinei(II). Bazicitatea mai mare a triaril-arsinelor în comparație cu cea a triaril-arsinelor, reflectată direct în capacitatea de coordonare mai scăzută a acestora din urmă este dovedită cu prisosință de existența unei interacții de conjugare între nucleul aromatic și dubletul neparticipant al atomului de arsen, interacție ce poate fi evaluată semicantitativ din date spectrale. În consecință, numărul și varietatea combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale cu triaril-arsine va fi la rîndul lor cu mult mai mic decît cel al triaril-arsinelor.

În prezenta lucrare s-au folosit triaril-arsine ale căror nuclee aromatice conțin substituenți metil și anume tri-m-xililarsina (I) și trimezitol-arsina (II). S-a urmărit posibilitatea obținerii a noi compuși din care să se observe



eventualele efecte electronice transmise atomului donor prin intermediul nucleului aromatic, precum și influența volumului ligandului asupra capacității sale de coordinare.

Cu tri-p-tolil-arsina au fost³ obținute combinații de tipul $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$) ca intermediari pentru prepararea compușilor platinei (O), fără a se face o caracterizare detaliată a proprietăților lor. Compuși de același tip: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{L} = \text{(I)}$ au fost sintetizați de noi pe două căi: a) Cu randament bun, chiar cantitativ în cazul clorurii și bromurii combinațiile 1 — 3 din tabela I s-au preparat tratând o soluție alcoolică a arsinei cu o soluție de acid hexacloroplatin (IV) hexahidrat, în alcool, la care se adaugă apoi o soluție apoasă de bromură sau iodură de sodiu în cazul preparării bromurii, respectiv iodurii complexe. Diiodocomplexul s-a obținut cu un randament mult mai mic și s-a putut separa în stare pură numai după foarte multe recristalizări din benzen. b) Cu randament destul de scăzut, aceiași compuși sau preparat refluxând îndelung o soluție a halogenurii corespunzătoare de platină (II) și tri-m-xilil-arsină în o-xilen.

Compușii $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{L} = \text{(II)}$ s-au obținut numai prin cea de-a doua metodă căci soluția alcoolică de mezitol-arsină reduce platina (IV) până la metal. Ca și în cazul precedent, iodura se obține cu un randament foarte scăzut și se separă greu de iodura de platină nereacționată, ambele fiind greu solubile în toți solvenții.

La recristalizarea din benzen a iodurilor, urmată de uscarea în vid, compușii s-au separat cristalizați cu o moleculă de benzen, așa cum a observat J. Ch a t t⁴ în cazul unor complecși cu fosfine terțiare. Prin încălzire în etuvă la 90° C molecula solventului este eliminată.

Încercările făcute pentru a prepara compuși de forma $[\text{PtBrL}_3]^+\text{Br}^-$ prin refluxarea soluției de arsină și dibromocomplex, așa cum a procedat R. S. N y h o l m⁵ în cazul $[\text{PtBr}(\text{AsMePh}_2)_3]^+\text{Br}^-$, n-au avut succes.

Rezultatele analizei compușilor preparați sînt date în tabela I.

Dihalogenobistriaril-arsinele platinei (II) sintetizate în această lucrare sînt pulberi cristaline colorate de la galben-pal la roz de piersică, ce se topesc cu descompunere între 265—296° C și sînt greu solubile în aproape toți solvenții încercați, în special iodurile. Clorurile și bromurile se dizolvă destul de ușor în benzen și mai greu în acetonă.

TABELUL Nr. 1

Combi-naȚiile complexe ale halogenurilor platinei (II) cu tri-m-xilil-și trimezitol-arsina

Nr. crt.	COMPUSUL	Teoretic (%)			Găsit (%)		
		C	H	Pt	C	H	Pt
1	$[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_3)_2]$	55,07	5,16	18,65	55,12	5,31	18,70
2	$[\text{PtBr}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_3)_2]$	50,85	4,76	17,19	50,57	4,88	17,30
3	$[\text{PtI}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_3)_2]$	46,88	4,39	15,88	47,99	4,50	15,95
3 a	$[\text{PtI}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_3)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	49,62	4,59	14,93	49,60	4,39	15,05
4	$[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_3)_2]$	57,35	5,84	17,25	57,10	5,72	17,35
5	$[\text{PtBr}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_3)_2]$	53,24	5,41	15,99	53,40	5,40	16,12
6	$[\text{PtI} / (\text{As}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_3)_2]$	49,35	5,03	14,86	49,50	5,00	14,98
6 a	$[\text{PtI}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_3)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	51,04	5,10	14,02	51,26	5,03	14,20

Diamagnetismul și lipsa conductibilității (nitrobenzen) corespunde unor compuși tetracoordinați plan-pătrați ai plantei (II). Cîteva caracteristici ale combinaȚiilor preparate sînt trecute în tabela II.

TABELUL Nr. 2

Conductibilitatea molară și susceptibilitatea magnetică a compușilor $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$

Nr. crt.	Compusul	p.t. (desc)	Culoare	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2$) 25°C PhNO_2	Conc. mol.	$\chi \cdot 10^{-6}$
1	$[\text{PtCl}_2(\text{I})_2]$	265°C	galben	0,25	$1,03 \cdot 10^{-3}$	-920
2	$[\text{PtBr}_2(\text{I})_2]$	271	galben-port.	0,70	0,94	-726
3	$[\text{PtI}_2(\text{I})_2]$	275	roz-roșu	0,16	0,63	—
4	$[\text{PtCl}_2(\text{II})_2]$	286	galben-pal	0,20	0,90	—
5	$[\text{PtBr}_2(\text{II})_2]$	290	galben	0,20	0,50	—
6	$[\text{PtI}_2(\text{II})_2]$	296	roz	0,15	0,50	—

Spectrele de reflexie în ultraviolet și vizibil, efectuate în peliculă sau pastile diluate cu oxid de magneziu, sînt date în fig. 1—3. Pentru obȚinerea spectrelor de absorbȚie în infraroșu s-a folosit tehnica discului de bromură de potasiu.

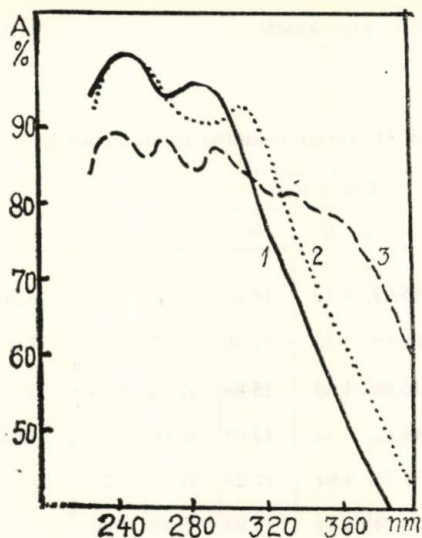


Fig. 1. — Spectrul de reflexie în ultra-violet al: 1 — $[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2]$, 2 — $[\text{PtBr}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2]$ și 3 — $[\text{PtI}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2]$. (1 și 2 în amestec cu oxid de magneziu în raportul 1:2; compusul 3 în raportul 1:2).

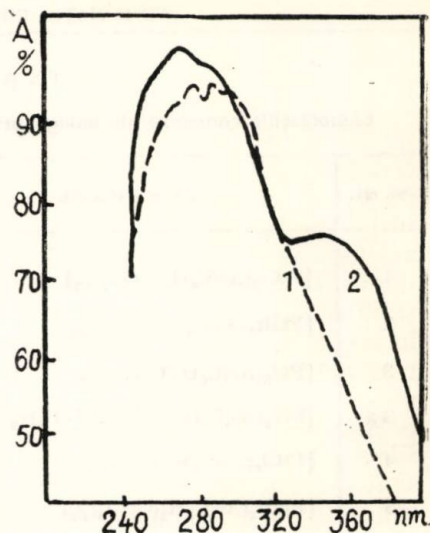


Fig. 2. — Spectrul de reflexie în ultra-violet al $[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2]$ — (1) și $[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{mezitil})_3)_2]$ — (2), ambii sintetizați în o-xilen. (2:3 cu oxid de magneziu).

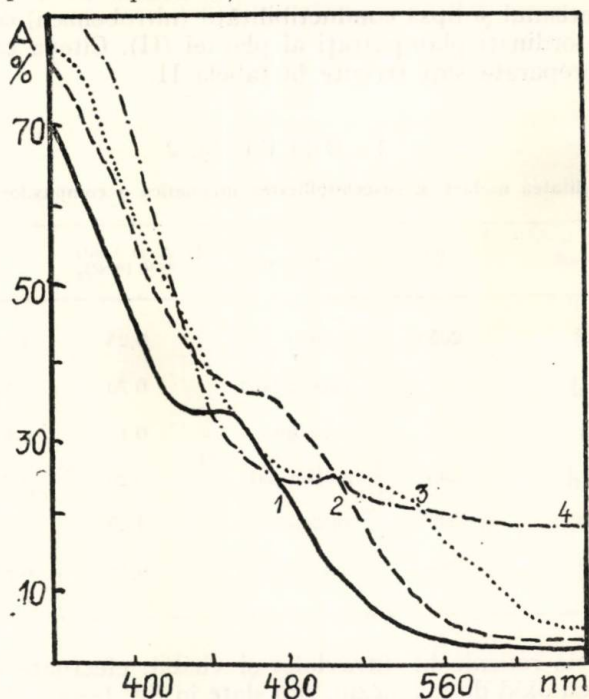


Fig. 3. — Spectrul de reflexie în vizibil al $\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2$ — (1), $[\text{PtBr}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2]$ — (2), $[\text{PtI}_2(\text{As}(\text{xilil})_3)_2]$ — (3) și $[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{mezitil})_3)_2]$ — (4). (3 și 4 în amestec cu oxid de magneziu în raportul 1:2).

DISCUȚII

Triaril-arsinele metil-substituie se dovedesc a avea o slabă capacitate de coordonare față de platina (II) și, fără îndoială, aceasta trebuie să fie și mai mică față de celelalte metale tranziționale. Studiul spectrului electronic în ultraviolet al liganzilor puri poate conduce la această concluzie. În fig. 4 este arătat⁶ spectrul trifenil-arsinei, tri-m-xilil-arsinei și trimezitilarsinei în domeniul 2 200 — 3 000 Å. Anterior, C. N. Rao și colab.⁷ și R. Cullen și R. M. Hochstrasser⁸ au făcut atribuirile celor trei benzi observate în spectrul electronic al trifenil arsinei: banda ascuțită de la 2 000 Å și sistemul de benzi din regiunea 2 700 Å (2 703, 2670, 2 610) sînt date de tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ în molecula de benzen. Benzile din regiunea 2 700 Å, neafectate de polaritatea solventului, se datoresc tranzițiilor electronice de joasă energie. Ele constituie o dovadă sigură că au loc tranzițiile de tipul $\pi \rightarrow \pi^*$ în care simetria nivelului molecular L (notația Platt) este perturbată. Banda fără structură de la 2 465 Å este dată de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ care implică exci-tarea unui electron din perechea nefolosită a atomului de arsen într-un orbital de antilegătură al nucleului benzenic. În solvenți polari sau în arsine în care radicalii fenil sînt parțial înlocuiți cu radicali trifluorometil, mai electronegativi, dubletul electronic al arsenului va fi mai puțin disponibil pentru o interacție de conjugare cu nucleul aromatic și benzile date de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ sînt deplasate spre albastru, indicînd o creștere a energiei de tranziție (tabela III).

TABELUL 3

Maximele benzilor date de tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ în cîteva aril-arsine

COMPUSUL *	λ (Å)	COMPUSUL *	λ (Å)
AsPh ₃	2480	AsPh ₃	2465
AsPh ₂ CF ₃	2240 ; 2368	As(0-tolil) ₃	2550
AsPh(CF ₃) ₂	2238	As(m-tolil) ₃	2490
AsPhCF ₃ CH ₃	2210	As(p-tolil) ₃	2480
AsPh ₂ CH ₃	2405	As(m-xilil) ₃	2565
AsPh(CH ₃) ₂	2390	As(mezitil) ₃	2740

După cum s-a mai spus, scăderea bazicității și deci a capacității de coordonare a triaril-arsinelor se datorează interacției de conjugare a dubletului liber al atomului de arsen cu nucleele aromatice. Din tabela III și fig. 4 se observă că benzile date de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ sînt deplasate în triaril-arsinele substituie la energii din ce în ce mai mici, corespunzînd la interacții de conjugare din ce în ce mai mari pe măsură ce se trece de la p-tolil — la mezitil — arsină. Ca atare, dubletul electronic al arsenului, implicat în măsură mai mare în interacția de conjugare, va fi mai puțin disponibil pentru legătura σ cu atomul metalic pe măsură ce substituția la nucleul benzenic crește. Într-adevăr, așa cum rezultă din prezenta lucrare, trimezitil-arsina se coordonează cu mult mai greu la halogenurile platinei (II) decît tri-m-xilil-arsina.

Pe de altă parte această observație vine în sprijinul afirmației făcută recent de L. M. Venanzi⁹ potrivit căreia în combinațiile complexe a metalelor tranziționale cu liganzi ce conțin atomi donori posesori de orbitale

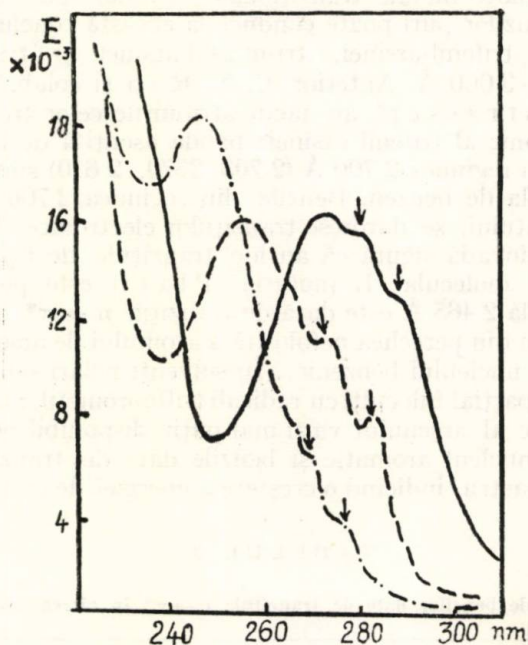


Fig. 4 — Spectrul de absorbție în ultraviolet al tri-fenil-arsiniei — (1), tri-m-xilil-arsiniei — (2) și trime-zitil—arsinei (solvent: metanol).

π vacante, rolul important în formarea și tăria legăturii metal-ligand revine electronilor σ , reconsiderându-se astfel rolul interacțiilor π . Este puțin probabil ca substituția la nucleee benzenice să afecteze în măsură atât de mare capacitatea π -acceptoare a orbitalilor vacanți ai atomului de arsen, încât să rezulte o diferență marcată în capacitatea de coordinare a aril-arsinelor substituite. Simplul fapt că în anumite condiții simetria permite formarea legăturilor π nu trebuie luat ca o indicație că se formează astfel de legături și că dacă formează, joacă un rol major în determinarea proprietăților fizice și chimice ale compușilor în care pot fi postulate astfel de legături. Necesitatea unei stricte reexaminări a rolului interacțiilor în complecși a apărut după ce A. P a d c o c k¹⁰ a efectuat o serie de determinări ale constantelor de cuplare nucleară de spin în mai multe combinații complexe ale platinei (II) și platinei (IV) cu diverși compuși de fosfor drept liganzi: raportul teoretic între caracterul s al legăturii hibride dsp^2 și cel al legăturii d^2sp^3 corespunde cu raportul dintre constantele de cuplare din compușii plan-patrați și cei octaedrici, determinat experimental.

În afară de un singur caz,¹¹ acela al $[\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2]$ de la care s-au obținut ambii izomeri geometrici, toți compușii citați în literatură de tipul $[\text{PtX}_2(\text{As}(\text{aril})_3)_2]$ sînt izomeri cis. Izomerii cis ai combinațiilor complexe ale platinei (II) cu triarhil-arsine sînt întotdeauna mai greu solubili decît izomerii trans. Diferența de solubilitate dintre cei doi izomeri a fost frecvent folosită pentru determinarea izomeriei geometrice, dar acest criteriu nu poate fi folosit în cazul combinațiilor complexe cu triaril-arsine, acestea fiind întotdeauna greu solubile în aproape toți solvenții. Deși o discuție asupra benzilor date de tranzițiile $d \rightarrow d$ în ultraviolet este dificilă, am fi totuși tentați ca diferența dintre spectrele compușilor obținuți prin cele două metode (fig. 1 și 2) să o punem pe seama existenței celor doi izomeri. Este știut că în domeniul ultraviolet al spectrului, izomerii trans prezintă pe de o parte benzi scindate, cu un minim al extincției la aceeași lungime de undă la care izomerul cis prezintă un maxim, iar pe de altă parte, o deplasare spre roșu a acestor benzi. Este însă puțin probabil ca prin cele două metode să se obțină compuși diferiți întrucît aceștia prezintă aceeași culoare și au puncte de topire aproape identice. Limitate de solubilitatea scăzută, încercările făcute spre a stabili dacă compușii sînt izomeri cis sau trans n-au dus la rezultate concludente. Dizolvînd $\beta - [\text{PtCl}_2(\text{AsEt}_3)_2]$ în soluție apoasă de etilendiamină și tratînd apoi cu soluție de tetracloroplatinat (II) de potasiu, Z. A. R a z u m o v a¹² a separat sarea roză $[\text{Pt}(\text{AsEt}_3)_2][\text{PtCl}_4]$. În condiții similare, $\alpha - [\text{PtCl}_2(\text{AsEt}_3)_2]$ nu a reacționat, ceea ce dovedește că izomerul α are configurație (trans iar β — cis. Aceleași reacții au fost încercate cu compusul $[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{m-xilil})_3)_2]$ separat din alcool și cu cel separat din xilen, dar în ambele cazuri s-a eliminat arsina.

Asupra scindărilor Δ în cîmp cristalin sau în cîmpul liganzilor creat de arsine există puține date în literatură. J. C h a t t și colab.¹³ au încercat să discute benzile date de tranzițiile $d \rightarrow d$ din complexul plan-pătrat trans-

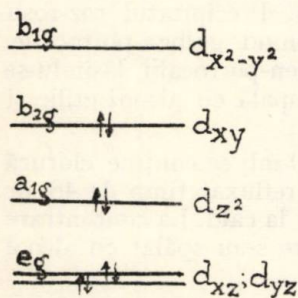


Fig. 5.—Distribuția electronilor d într-un ion de configurație (d) în cîmp de simetrie D_{4h} .

TABELUL Nr. 4

Lungimea de undă și energia maximă a compușilor (PtX_2L_2) obținuți.

COMPUSUL	λ (nm)	E (cm^{-1})
$[\text{PtCl}_2(\text{I})_2]$	446	22420
$[\text{PtBr}_2(\text{I})_2]$	480	20830
$[\text{PtI}_2(\text{I})_2]$	520	19230
$[\text{PtCl}_2(\text{II})_2]$	$\left\{ \begin{array}{l} 350 \\ 500 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 28570 \\ 20000 \end{array} \right.$

$[\text{PtCl}_2 \text{ piperidină AsPr}_3]$. Ei au observat o bandă la 321 nm ($E_{\text{max}} = 31.150 \text{ cm}^{-1}$) pe care o bănuiesc a fi dată de prima tranziție permisă de spin $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$.

Potrivit diagramei nivelelor energetice ale orbitalilor d într-un cîmp D_{4h} (fig. 5) pentru un ion $(d)^8$ sînt posibile trei tranziții permise de spin. Noi credem că benzile observate în vizibil la toți compușii studiați (tabela IV)

au aceeași origine: tranziția de la starea fundamentală, o stare de singlet, $^1A_{1g}(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2$ la starea de triplet $^3A_{2g}(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})(b_{1g})$. Celelalte două benzi permise de spin sînt plasate în ultraviolet fiind acoperite de benzile de oxido-reducere. Cea de-a doua bandă observată în spectrul diclorobis (tri meztit-arsino) platinei (II) este probabil dată de tranziția $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, de asemeni de la o stare de singlet la una de triplet.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Tri-m-xilil-asina și trimeztit-arsina s-au preparat după metode descrise în literatură.¹⁴ Solvenții folosiți pentru sinteza și recristalizarea compuşilor preparați au fost purificați în prealabil prin fracționare.

1. Diclorobis (tri-m-xilil-arsino) platin (II) — a) — Tri-m-xilil-arsina (3 g) s-a dizolvat în alcool etilic (75 ml) pe baie de apă. S-a adăugat apoi o soluție de acid hexacloroplatin (IV) hexahidratat (1 g) în alcool etilic (125 ml) și s-a continuat încălzirea. Opalescența apărută la început dispare repede și după cca zece minute, din soluția limpede se depun cristale galbene ale compusului. S-a filtrat după o oră de ședere, s-a spălat cu alcool etilic fierbinte și s-a uscat la vid.

b) Soluția de tri-m-xilil-arsină (1,8 g) în o-xilen (30 ml) la care s-a adăugat clorură de platină (II) (0,62 g) s-a refluxat timp de trei ore. După concentrarea soluției la cca 10 ml s-au depus cristale galbene care s-au filtrat la trompă, s-au spălat cu alcool și s-au uscat la vid.

2. Dibromobis (tri-m-xilil-arsino) platin (II) — a) — La soluția alcoolică (100 ml) încălzită pe baia de apă, se adăogă tri-m-xilil-arsina (3 g), bromură de sodiu (5 g) în apă (30 ml) și acid hexacloroplatin (IV) hexahidratat (1 g) în alcool etilic (30 ml). Precipitatul roz-roșu apărut se dizolvă după cîteva minute, soluția devenind galben-portocalie. Se continuă încălzirea pe baie pînă apar cristale galben-portocalii, lăsîndu-se apoi să stea cca două ore. Se filtează la trompă, se spală cu alcool etilic și se uscă la vid.

b) Soluția de tri-m-xilil-arsină (1,8 g) în xilen (30 ml) ce conține clorură de platină (II) (60 g) și bromură de sodiu (3 g) s-a refluxat timp de 48 de ore. S-a diluat apoi cu 100 ml o-xilen și s-a filtrat la cald. La concentrare s-au depus cristale galben-portocalii care după filtrare s-au spălat cu alcool etilic și s-au uscat la vid.

3. Diiodobis (tri-m-xilil-arsino) platin (II) — a) — Tri-m-xilil-arsina (3 g) s-a dizolvat la încălzire pe baie de apă în alcool etilic (150 ml) adăugîndu-se apoi soluției iodură de potasiu (5 g) în apă (30 ml) și acid hexacloroplatin (IV) hexahidratat (1 g) în alcool etilic (20 ml). Precipitatul format la început trece treptat de la galben-muștar la roz-roșu. După cinci ore de încălzire pe baie s-a filtrat și s-a recristalizat de mai multe ori din benzen pînă s-au obținut cristale roz ca piersica ce corespundeau, după uscare în vid, compusului cristalizat cu o moleculă de benzen. Prin încălzire în etuvă la 90° C, molecula solventului este eliminată.

b) Soluția de tri-m-xilil-arsină (4 g) în o-xilen (30 ml) la care s-a adăugat iodură de platină (II) (1 g) s-a refluxat 48 ore. După filtrare s-a recristalizat de mai multe ori de benzen, continuându-se apoi ca mai sus.

4. Diclorobis (trimezitul-arsino) platin (II) — Soluția de trimezitul-arsină (2,60 g) în o-xilen (30 ml) la care s-a adăugat clorură de platină (II) (0,80 g) s-a refluxat timp de patru ore, după care s-a filtrat fierbinte. Filtratul s-a concentrat la cca 5 ml și s-a tratat cu 15 ml alcool etilic absolut. Compusul s-a depus ca pulbere galben-pal, s-a filtrat la trompă, s-a spălat cu alcool etilic și s-a uscat la vid.

5. Dibromobis (trimezitul-arsino) platin (II) — Soluția de trimezitul-arsină (3 g) în o-xilen (30 ml) conținând clorură de platină (II) (0,80 g) și bromură de sodiu (3 g) s-a refluxat 48 de ore. S-a filtrat fierbinte, s-a concentrat și s-a tratat cu alcool etilic. După filtrare, cristalele galbene s-au spălat cu alcool și s-au uscat la vid.

6. Diiodobis (trimezitul-arsino) platin (II) — soluția de trimezitul-arsină (2 g) în o-xilen (3 ml) la care s-a adăugat iodură de platină (II) (7,5) s-a refluxat cca 100 de ore. Precipitatul brun-închis s-a filtrat, s-a recristalizat din benzen până la obținerea unei pulberi de culoare roz și s-a uscat în vid. Compusul conține o moleculă de benzen pe care o pierde în etuvă la 90° C.

Conductibilitatea molară a fost determinată cu ajutorul aparatului „Conductometer II” (Cehoslovacia) în nitrobenzen p.a. uscat peste clorură de calciu și distilat. Susceptibilitatea magnetică s-a măsurat prin metoda Gouy, iar spectrul compușilor în domeniul vizibil și ultraviolet a fost scos la un spectrofotometru VSU-1 (Carl Zeiss).

CONCLUZII

Triaril-arsinele metil-substituie la nucleul benzenic formează combinații complexe plan-pătrate de tipul $[PtX_2L_2]$ cu halogenurile platinei (II). El se prezintă ca pulberi cristaline, cu nuanțe de culoare de la galben-pal la roz-roșcat și sînt greu solubile în apă și în cei mai mulți solvenți organici. Stabilitatea scade de la iodură la clorură pentru același ligand și de la tri-m-xilil-arsină la trimezitul-arsină pentru același halogen, comportare dedusă din spectrul electronic al triaril-arsinelor și verificată experimental la sinteza compușilor.

Facultatea de chimie

Catedra de chimie anorganică

6 XI 1968

BIBLIOGRAFIE

1. F. G. Mann și F. H. C. Stewart: *J. Chem. So.*, **1955**, 1269.
2. G. Both: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* VI, 1, 1964. Academic Press Inc. New York.
3. L. Malatesta și C. Cariello: *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2323.
4. L. Malatesta: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 565, (1958).

5. R. S. Nyholm: *J. Chem. Soc.*, **1950**, 848.
6. W. R. Cullen și B. R. Green: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 641, (1965).
7. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, M. S. Iah, S. Somasekhara și T. V. Rajakumar: *Nature*, **183**, 1475, (1959).
8. W. R. Cullen și R. M. Hochstrasser: *J. Mol. Spectr.*, **5**, 118, (1960)
9. L. M. Venanzi: *Chemistry in Britain*, **4**, 162, (1968).
10. A. Padcock: D. PHIL-thesis, Oxford, 1963 (din *Chemistry in Britain*, **4**, 162, (1968)).
11. K. A. Jensen: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **229**, 225, (1936).
12. Z. A. Razumova: *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 1126, (1958).
13. J. Chatt, G. A. Gamlen și L. E. Orgel: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1047.
14. A. Michaelis: *Liebigs Ann. Chem.*, **321**, 220, (1902); **321**, 238, (1902)

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРЕТИЧНЫМИ АРСИНАМИ

I. Комплексные соединения платины, (II) с триарил арсинами

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были приготовлены комплексные соединения галогенов платины (II) с три-м-ксилил арсином и с тримезитил-арсином, определяя координационную способность замещённых триарил-арсинов по частоте ленты данной в переходе $n \rightarrow \pi^*$ из электронного спектра лигандов и по устойчивости полученных соединений. Обсуждается также наличие геометрической изомерии в данном классе соединений.

TERTIARY-ARSINE COMPLEXES OF TRANSITION-METALS

I. Tertiary Arsine Complexes of Platin (II) Halides.

ABSTRACT

Complex compounds of Pt(II) halides with tri-m-xylyl-arsine and trimezityl-arsine were prepared. The coordinating power of substituted triaryl-arsines is discussed, as function of changes occurring in the frequency of $n \rightarrow \pi^*$ transition from electronic spectrum of the ligands as well as the stability of the new complexes obtained. The existence of geometric isomerism in this class of compounds is on the other hand discussed.

COORDINATION COMPOUNDS OF 3d TRANSITION METALS WITH ALCOHOLAMINES

I. COORDINATION COMPOUNDS OF MANGANESE (II) WITH ETHANOLAMINES

MARIA BREZEANU and IOANA AILINCAI

A series of new manganese (II) coordination compounds with ethanolamines have been isolated and characterized. The obtained complexes have the following general formulae: $Mn L Cl$ (where L is triethanol-amine), $Mn L X$ (where L is diethanolamine and triethanolamine), $[Mn L]_2 Mn$ and $[Mn L Cl] Mn$ (where L is triethanolamine). The compound $[MnCl_4] (cholin)_2$ has been also prepared. In order to establish the stereochemistry of compounds and the properties of ethanolamines as ligands, the infrared spectra in the $400-4000\text{ cm}^{-1}$ range have been recorded.

Introduction

The property of some alcoholamines to form complexes with transition metal ions is generally known. But no one of the existing works does no systematically study the coordination ability of alcoholamines.

Generally multidentate ligands, the alcoholamines may coordinate to a metallic central ion either as neutral molecule or as anionic ligands (e. g. in case of triethanolamine as a mono-, di- and trinegative ligand). Besides, quadridentate alcholamines, e. g. triethanolamine, may have an important contribution to the stereochemistry of the complexes.

Due to molecular geometry, such systems can coordinate as quadridentate ligands, either tetrahedral round a four coordinated central ion or nonequatorially round a hexa-coordinated central ion, or can occupy four of the five sides round a fivecoordinated central ion.

These possibilities of the alcoholamines as ligands stimulated us to undertake a systematic study on their complexes with 3 d transition metals.

To begin with, in the present paper there are reported the results obtained in the study of some manganese (II) complexes with mono-, di- and triethanolamine.

In the previous papers on the system $Mn^{n+}-TEA$ ($n = 2, 3$; TEA = triethanolamine) there have been reported some complexes only in solution.

[1], [2], [3]. Such complexes were used to spectrophotometrically and polarographically manganese determination. [4], [5], [6], [7].

With triethanolamine we isolated a series of complexes in solid state of the types: $\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{TEA})\text{X}$, $[\text{Mn}(\text{TEA})]_2\text{Mn}$, and $[\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}]\text{Mn}$ (where TEA = triethanolamine and $\text{X} = \text{Cl}^-$, CH_3COO^-). In these complexes triethanolamine behaves as a neutral molecule, mono — and trinegative anion.

With diethanolamine we obtained a single compound where the alcoholamine acts as mononegative anion.

From monoethanolamine, in experimental conditions we could not isolate a definite compound, in solid state. In exchange we isolated cholin salt of anion $[\text{MnCl}_4]^{2-}$.

In order to obtain some information regarding the coordination properties of these multidentate ligands and as an evidence in support of proposed structures there have been recorded infrared spectra for the obtained complexes.

EXPERIMENTAL

Synthesis of Compounds. A number of difficulties were met with in synthesis of these compounds. On the one hand, they are due to the fact that $\text{Mn}(\text{OH})_2$ got in alkali solution oxidates very quickly in the air and forms insoluble products of a dark-brown colour. On the other hand there appear glues which are hardly brought in crystalline state.

1. $\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}_2$. To the solution obtained by dissolving 1 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in minimum quantity of ethanol was added 8 ml. ethanol solution of triethanolamine (5 : 1), (Mn^{2+} : TEA ratio is 1 : 2). After the removal of separated $\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}$, the filtrate (a vividly coloured solution with pH $\sim 6.5 - 7$) was acidulated (pH ~ 5.5) with diluted hydrochloric acid. The dark-brown compound isolated with acetone was filtered off and washed with several drops of acetone.

2. $\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}$. It was obtained in synthesis of $\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}_2$ compound (see 1).

3. $\text{Mn}(\text{TEA})\text{CH}_3\text{COO}$. To a hot solution obtained by dissolving 1 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in minimum quantity of ethanol was added 9 ml. ethanol solution of triethanolamine (5 : 1), Mn^{2+} : TEA ratio is 1 : 2). The vividly coloured solution (pH $\sim 6.5 - 7$) was concentrated on a steam bath and then was cooled for a time. A crystalline reddish-brown compound was separated by adding several drops of acetone and alcohol. It was filtered off and washed with ethanol.

4. $[\text{Mn}(\text{TEA})]_2\text{Mn}$. To an aqueous solution of MnCl_2 was added an aqueous solution of triethanolamine (5 : 1), (the mixture has pH ~ 9). By sitting for one day a crystalline brown compound was isolated and the solution become colourless.

5. $[\text{Mn}(\text{TEA})\text{Cl}]\text{Mn}$. To the solution obtained by dissolving 1 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in minimum quantity of ethanol was added 12 ml. ethanol solution of triethanolamine (5 : 1), Mn^{2+} : TEA ratio is 1 : 3). After the removal of

separated white compound (probably TEA. HCl), the filtrate was concentrated on a steam bath, and a dark-brown compound was separated with acetone. After cooling it was filtered off and washed with acetone.

6. $Mn(DEA)Cl$. To the solution obtained by dissolving 1 g $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ in minimum quantity of ethanol was added 6 ml. ethanol solution of diethanolamine (1 : 5), (Mn^{2+} : DEA ratio is 1 : 2). After the removal of separated yellowish product, the filtrate was concentrated on a steam bath to a reddish glue. It was treated with several drops of ethanol and the crystalline dark-red compound obtained was filtered off and washed with ethanol.

7. $[MnCl_4] (cholin)_2$. By mixing an ethanol solution of cholin chloride with an ethanol solution of manganese chloride, a pink compound was rapidly separated. It was filtered off and washed with a minimum quantity of ethanol.

The analytical data are listed in Table 1.

TABLE Nr. 1

	COMPOUND	FOUND %			CALCULATED %		
		Mn	N	Cl	Mn	N	Cl
1	$Mn(TEA^*)Cl_2$	19.92	5.12	25.88	19.97	5.09	25.77
2	$Mn(TEA)Cl$	22.87	5.76	14.87	22.93	5.84	14.79
3	$Mn(TEA)CH_3COO$	20.73	5.23	—	20.87	5.32	—
4	$[Mn(TEA)]_2Mn$	35.68	5.93	—	35.58	6.04	—
5	$[Mn(TEA)Cl]Mn$	37.45	4.57	12.15	37.30	4.75	12.03
6	$Mn(DEA^{**})Cl$	28.16	7.23	18.26	28.09	7.16	18.13
7	$[MnCl_4] (cholin)_2$	13.52	6.90	334.95	13.56	6.91	35.01

* TEA — triethanolamine

** DEA — diethanolamine

Infrared Spectra. Infrared spectra were recorded in the 400—4000 cm^{-1} . range. Table 2 lists the observed absorption frequencies. The infrared absorption of the metal complexes were assigned by comparison with the corresponding values for the free ligand.

DISCUSSION

Triethanolamine Complexes. As mentioned previously, the problems which should be solved are: how ligand acts and the stereochemistry of obtained compounds.

Firstly, analytical data show that in studied complexes, triethanolamine acts either a neutral molecule (compound (1)), or a monovalent anion compounds (2) and (3), or a trivalent anion (compounds (4) and (5)).

Further information in supporting this can be also obtained from the infrared spectral data.

The data listed in Table 2, show that the most suitable fields from this point of view, are those, in which absorption is assigned to C—O stretching vibration ($\nu_{\text{C-O}}$) and OH stretching vibration (ν_{OH}).

As it is well known, [8] the absorption assigned to the C—O stretching vibration ($\nu_{\text{C-O}}$) appears as a strong band at $\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$, whose intensity diminishes as the proportion of OH groups reduces. If we compare this absorption in compounds (1), (2), (3), (4) and (5) with that in free ligand, we notice that its intensity diminishes from 100% in free ligand to 0% (the disappearance of the respective band) in compound (5).

The second range considered is the OH (primary alcohols) free group absorption which appears at $3\,590\text{--}3\,650\text{ cm}^{-1}$ (the stretching mode ν_{OH}) and at $1\,350\text{--}1\,260\text{ cm}^{-1}$ (the deformation mode), (a lower frequency of OH stretching vibration in our free ligand can be assigned to some interactions of intra- or intermolecular hydrogen bonds types). [9].

By coordinating, OH stretching vibration is moved to lower frequencies ($3\,200\text{--}2\,500\text{ cm}^{-1}$).

The band assigned to this vibration mode is found in complexes (1), (2) and (3) in established limits ($3\,160$, $3\,170$ and respective $3\,253\text{ cm}^{-1}$) while it is completely disappeared in compounds (4) and (5).

These data indicate the presence of some OH coordinated groups in first compounds and the absence of these groups in the latter.

Infrared spectral data can also be used to indicate the stereochemistry of complexes obtained.

The starting point is compound (3), respectively $\text{Mn}(\text{TEA})\text{CH}_3\text{COO}$. As it is well known, acetate ion can be coordinated to a metallic central ion in a variety way: monodentate ligand, bidentate ligand (symmetric and antisymmetric) and as a bending group in polymeric species. It has been already established that acetate coordination can be distinguished on the basis of infrared spectra especially COO stretching position. ($\nu_{\text{as}(\text{OCO})}$ and $\nu_{\text{s}(\text{OCO})}$). [10].

The strong and sharp band at $1\,586\text{ cm}^{-1}$ in spectrum of $\text{Mn}(\text{TEA})\text{CH}_3\text{COO}$ can be assigned to vibration $\nu_{\text{as}(\text{OCO})}$ of monodentate acetate. This band is absent in spectra of other compounds.

In the field of COOH group symmetric frequency other absorption overlap and the assignment is very difficult.

Supposing triethanolamine a tetradentate ligand, as it is quite possible, the structure of $\text{Mn}(\text{TEA})\text{CH}_3\text{COO}$ is a five coordinate one. The same stereochemistry holds probably good for similar chloro compound of this configuration.

In conclusion, data obtained lead to an assignment of a probable five coordinate configuration for compound (2), (3) and (5) and of a very probable

TABLE Nr. 2

TEA		Mn(TEA)Cl ₂		Mn(TEA)Cl		Mn(TEA)CH ₃ COO		[Mn(TEA)] ₂ Mn		[Mn(TEA)Cl]Mn	
ν cm ⁻¹	T%	ν cm ⁻¹	T%	ν cm ⁻¹	T%	ν cm ⁻¹	T%	ν cm ⁻¹	T%	ν cm ⁻¹	T%
		405	66			420	85				
		532		535		577		570(b)	39		
		569	40	572	46	588	65				
		610(s)	25	615(s)	28	663(s)	52				
675(s)	14									670	
710										695	54
805 (b)	28					749	75				
		920(s)	24	920(s)	38	891 (s)	63	909(s)	72	775(s)	53
890(s)	3	1010	33	1011 (s)	42	921					
815(s)	8	1038		1039 (s)							
		1070				1057					
		1085	29	1087 (s)	43						
1050		1099		1100 (s)		1082 (s)	37				
(s)	0	1121	69	1205		1094				1250(s)	35
1090		1261	63	1265	75			1280(b)	75		
1165(s)	22	1306		1310						1395	
1298(s)	9	1330	57	1332	77	1335 (s)	34			1430 (b)	43
		1410	20	1410	32	1390 (s)	28				
						1415		1448(b)	75		
1430 (b)	5	1465	57	1469	77					1550(b)	47
1470		1492	65	1495	79	1586(s)	16				
								1595(b)	70		
								1650		1630	
1955	86										
2507	72	2511	73								
		2734	73	2735		2868		2835			
2860		2845		2847	96		52	(b)	65	2890(b)	72
	3	2900	55	2905	81	2948		2880			
3055(b)		2940		2960						2950	
3305		3160	23	3170	38	3285					
(b)	4	3320		3330			34				
3480		3362	1	3365	4	2410 (b)		3430(b)	48	3430(b)	49

(s) — sharp
(b) — broad

tetrahedral structure for compound (4)., (this structure would be justified by proper geometry of ligand). Less can be said about the stereochemistry of compound (1). This is firstly due to limited possibilities recording of used aparatus which did not permit Mn—Cl stretching absorption study. On the other hand, the instability of these compounds in solution did not permit carrying out of some conductometric determinations.

Another five-coordinated Mn(II) complexes containing ligands structural analogues to triethanolamine are well known. [11]. This is a proof in favour of our assignement.

[$MnCl_4$] (*cholin*)₂ compound. Besides the absorption in the mentioned fields for the triethanolamine complexes, in spectrum of cholin compound appear some supplimentary absorption bands, generally of reduced intensity. So it presents a weak band at $\sim 1\,370\text{ cm}^{-1}$ assigned to N—CH₃ stretching mode.

Inorganic Chemistry Laboratory

REFERENCES

- 1 Renzo Pirisi: Ann. Chim. (Rome), **44**, 59 (1954).
- 2 J. Faucherre and C. Benazet; Bull. Soc. Chim. France, 1955, 841.
- 3 Hirosihi Asaoka: Bunseki Kagaku: **12**, 1144 (1963).
- 4 C. Furlani and A. Ciano: Ann. Chim., **48**, 286 (1958).
- 5 E. R. Nightingale Jr.: Analyt. Chem. **31**, 146, (1959).
- 6 T. Kitagawa: Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 572, (1960).
- 7 R. Dingle: Acta. Chem. Scand., **20**, 33 (1966).
- 8 L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London-New York, 1958, p. 96.
- 9 L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London-New York, 1958, p. 108.
- 10 N. F. Curtis: J. Chem. Soc. 1968, 1579.
- 11 M. Ciampolini and N. Nardi: Inorg. Chem., **5**, 1151 (1966).

STUDII ELECTROFORETICE PRIVIND STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE ALE LANTANIDELOR CU ACIDUL ETILENDIAMINTETRA-ACETIC

GR. POPA și ELENA JERCAN

În prezenta lucrare se cercetează, prin metoda electroforezei pe hirtie, stabilitatea combinațiilor complexe ale lantanidelor cu acidul etilendiamintetraacetic (EDTA). Din variația mobilităților electroforetice, în funcție de pH și concentrație în anion ligand, se stabilesc condițiile pentru diferențierea zonelor de electromigrare. Se determină constantele de instabilitate, studiindu-se apoi dependența acestora de numărul de ordine al elementelor studiate.

Electroforeza în medii stabilizate poate fi folosită pentru cercetarea stabilității combinațiilor complexe ale elementelor pământurilor rare. Aceste studii sînt necesare în vederea găsirii unor metode de separare ale acestor elemente, care ridică probleme dificile din punct de vedere analitic.

În separarea prin metoda electroforetică se lucrează cu combinațiile complexe solubile ale acestor elemente și nu cu ionii simpli, care se caracterizează prin proprietăți fizico-chimice extrem de apropiate. Zonele de electromigrare ale ionilor metalici în mediu unui formator de complex, ligand anionic, indică după schimbarea de direcție din cationică în anionică, formarea complexului.

Mobilitățile electroforetice variază sensibil cu concentrația ionilor de hidrogen, precum și cu concentrația ligandului, factori care condiționează prezența unor specii predominante. Se pot găsi astfel, condiții experimentale optime pentru realizarea unei espasări cît mai mari a zonelor de migrare. Din măsurătorile mobilităților, în diferite condiții pe pH și de concentrație în anion ligand, se pot determina valorile constantelor de instabilitate ale combinațiilor complexe ce se formează.

Elementele pământurilor rare formează, în soluții cu acidul etilendiamintetraacetic, combinații complexe protonizate de tipul $HLnEDTA$, combinații complexe normale $LnEDTA^-$ și hidroxocomplecși de tipul $LnEDTA(OH)^{2-}$. Compoziția combinațiilor complexe se schimbă odată cu variația pH-ului soluției.

În general, este convenabil să se cunoască dependența mobilităților ionilor de studiat în seria întregă de pH, pentru a se zisa valoarea la care

există o diferență maximă între mobilitățile componentelor. Considerînd mobilitatea anionică ca negativă și cea cationică ca pozitivă, relația între mobilitate și pH se reprezintă printr-o diagramă.

Deoarece stabilitatea combinațiilor complexe scade în domeniul acid, cercetările noastre experimentale s-au îndreptat asupra influenței variației de pH în acest interval, unde posibilitățile de separare apar în mod evident, corelate cu diferențele între stabilități.

Procedeul experimental folosit este descris în lucrarea [1].

Reprezentarea grafică, ce oglindește dependența mobilităților zonelor de electromigrare ale elementelor pămînturilor rare, în prezența acidului etilendiamintetraacetic, în funcție de variația pH-ului, se poate vedea în figura 1.

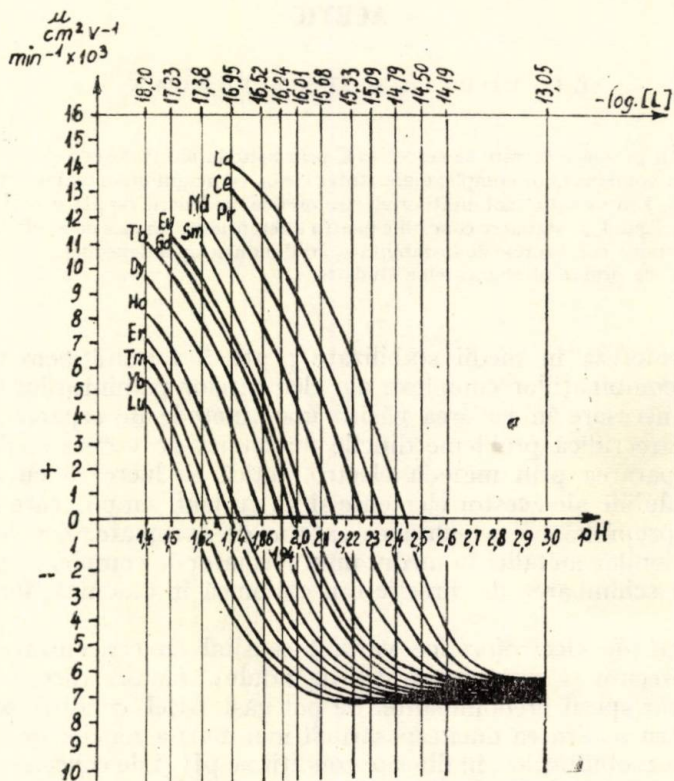
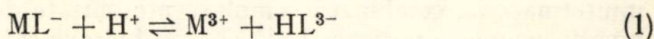


Fig. 1. Variația mobilităților electroforetice cu pH-ul.

Curbele prezentate reflectă deplasarea echilibrului reacției (1):



Reacția (1) fiind reversibilă, mobilitatea în câmpul electric a ionilor migratori apare continuă. Semnificația fizică a curbelor din figura (1) constă în aceea că, pe măsură ce crește aciditatea soluției, apar și acizi de formele: HL^{3-} , H_2L^{2-} , și H_3L^- . Ca urmare, echilibrul reacției (1) se deplasează tot mai

mult spre dreapta, iar fracțiunea participării cationilor la transportul de electromigrare totală a metalului crește.

Studiind graficul (1) se observă că zonele de electromigrare se orientează spre direcția electrodului negativ, pe măsură ce pH-ul descrește. Separarea elementelor pământurilor rare se poate realiza într-un domeniu relativ mic de pH unde, datorită instabilității combinațiilor complexe, există atât ioni simpli cât și ioni complecși, ceea ce conduce la o distanțare între zonele de electromigrare.

Espasarea maximă apare la $\text{pH} = 1,86$, valoare comparabilă cu cele obținute și prin alte metode [2, 3].

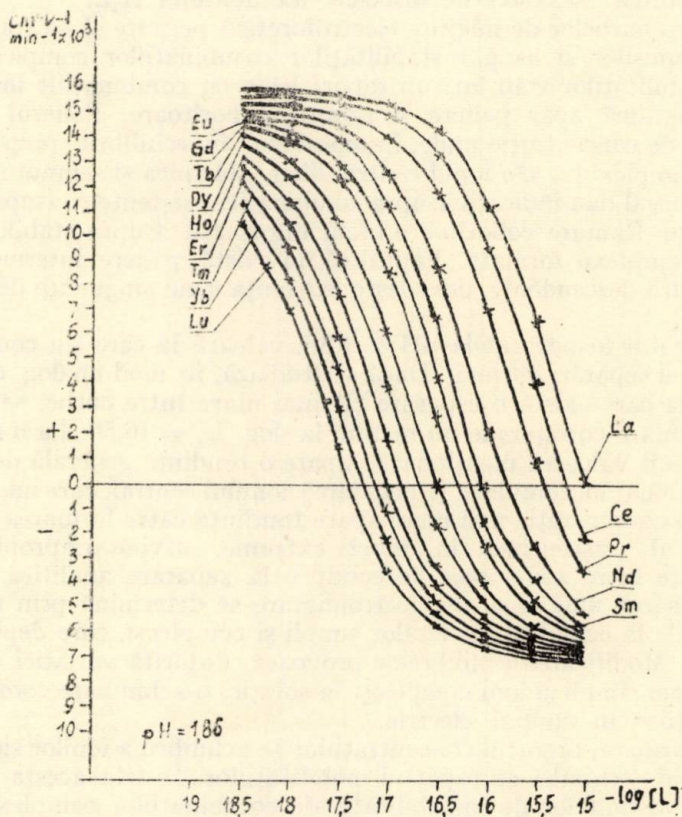


Fig. 2 Variația mobilităților electroforetice cu concentrația complexantului ($\text{pH} = \text{Const.}$)

În procesul de formare a combinațiilor complexe ale elementelor pământurilor rare cu EDTA, mai intervine și concentrația în agentul formator de complex. Reprezentarea grafică a dependenței mobilităților de concentrația anionilor liberi formatori de complecși se numește „curbă de migrare electroforetică”. Variația mobilităților electroforetice ale lantanului și lantanidelor, în funcție de concentrație în EDTA, este prezentată în figura 2.

Valorile aproximative ale concentrațiilor ionului ligand sînt dependente de concentrația ionilor de hidrogen și se calculează, din valorile de pH măsurate, luînd în considerare și constantele de disociere ale acidului, după relația:

$$[L] = C_{HnL} \frac{\alpha_n}{\sum_{i=0}^n \alpha_i [H^+]^{n-1}} \quad (2)$$

$$(K_{d_0} = 1, \alpha_i = K_{d_1} \cdot K_{d_2} \cdot \dots \cdot K_{d_i})$$

unde C_{HnL} reprezintă concentrația molară a agentului de complexare, iar K_{d_i} — constantele succesive de disociere ale acidului H_nL .

Analiza curbelor de migrare electroforetică permite să se tragă concluzii asupra compușilor și asupra stabilităților combinațiilor complexe formate. Valorile mobilităților stau într-un raport legic cu combinațiile ionilor migratori. Pe diagramă apar paliere și ramuri coborîtoare. Palierul corespunde domeniului de concentrație unde, în amestecul în echilibru, preponderează o treaptă a complexului sau ionul central liber. Mărimea și semnul mobilităților în acest interval dau indicații asupra combinației existente și asupra încărcării sale electrice. Ramura coborîtoare oferă informații asupra stabilităților combinațiilor complexe formate. Faptul că nu există paliere intermediare, de a lungul ramurii descendente, dovedește existența unui singur tip de combinație complexă.

Graficul a fost trasat la $pH = 1,86$, valoare la care s-a constatat posibilitatea unei separări optime. Dacă se studiază, în mod analog, concentrația ligandului la care există o espasare cît mai mare între curbe, se observă un interval căruia îi corespunde un maxim la $-\log [L] = 16,50$. La o concentrație mai mică decît valoarea menționată, apare o tendință generală de descompunere a combinației complexe și degajarea ionului central, care migrează liber; pe cînd la o concentrație mai mare apare tendința către formarea combinației complexe LnL^- , astfel încît, în ambele extreme, survine o apropiere din ce în ce mai mare între zone, ceea ce conduce la separare analitică neeficientă.

Deplasarea unei zone de electromigrare se determină prin relația între concentrațiile la echilibru ale ionilor simpli și complecși, care depind la rîndul lor de pH. Modificarea echilibrelor provoacă, datorită variației conținutului relativ de ioni simpli și ioni complecși în soluție, o schimbare corespunzătoare a mobilităților în cîmpul electric.

Prin urmare, raportul concentrațiilor la echilibru a ionilor simpli și complecși se poate schimba cu raportul mobilităților. În felul acesta, relația logaritmică a constantelor de instabilitate ale combinațiilor complexe, care disociază într-o singură treaptă, este analogă cu cea găsită pentru electroforeza continuă[4]:

$$\log K = \log \frac{u_{ML} - u_v}{u_v - u_M} + \log a_L + \log \frac{\gamma_M}{\gamma_{ML}}$$

unde a_L este activitatea anionului ligand; u_{ML} și u_M sînt mobilitățile respective a ionului complex și a ionului central liber, iar u_v este mobilitatea variabilă dependentă de pH și de activitatea adendului; γ_M și γ_{ML} sînt coeficienți de activitate.

Valorile medii ale constantelor de instabilitate ale combinațiilor complexe ale elementelor pământurilor rare cu EDTA, determinate prin această metodă, sînt date în tabela 1 (coloana 2).

După cum, din dependența mobilităților de pH se pot determina constantele de instabilitate ale combinațiilor complexe, în mod analog, luînd în considerare dependența mobilităților de concentrația anionului formator de complex, se pot obține același gen de informații.

Mai mulți cercetători s-au preocupat în mod teoretic și experimental [5,6] de relația între mobilități, concentrația anionului adînd și constantele de disociere ale combinațiilor complexe.

Reprezentarea grafică a variației mobilităților electroforetice în funcție de concentrația anionilor liberi ai agentului de complexare este dată în graficul din figura 1, unde se observă la marginea de sus o scară logaritmică, depinzînd de concentrația ionului complexant.

Partea de curbă descendentă dovedește, în general, existența simultană a mai multor ioni complecși în echilibru, cu sarcini diferite și concentrații comparabile, cărora le corespunde o anumită mobilitate.

Mobilitatea reală, dependentă de concentrația ligandului liber precum și de constantele de formare ale combinațiilor complexe respective, are următoarea expresie:

$$U = \frac{\sum_{i=0}^n u_i \beta_i [L]^i + u_{\text{MOH}} \cdot \frac{k_H}{[H^+]}}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i + \frac{k_H}{[H^+]}} \quad (4)$$

u_i — mobilitatea ionică a treptei de complexare ML_i ; $\beta_0 = 1$; β_i — constanta brută de stabilitate: $K_1 \cdot K_2 \dots K_i$; k_H — prima constantă hidrolitică a cationului M.

Ecuția (4) este o ecuație generală a curbei de mobilitate a unui complex mononuclear. Ea arată că mobilitatea nu depinde de concentrația ionului central, ci numai de aceea a ligandului liber, presupunînd că această concentrație este suficient tamponată. În cazul unor combinații complexe cu o stabilitate pronunțată și pentru o constantă de hidroliză mică, cum este cazul combinațiilor studiate, influența hidrolizei poate fi neglijată.

Determinarea grafică a constantelor aproximative de instabilitate se face, stabilindu-se pe curbă punctul u' , care are următoarea expresie simplificată:

$$u' = \frac{u_{i-1} + u_i}{2} \quad (5)$$

valoarea corespunzătoare a concentrației anionului ligand este aproximativ egală cu $1/K_i$ sau $-\log [L] = \log K_i$.

Valorile medii ale constantelor de instabilitate obținute pe această cale sînt arătate în tabela 1 (coloana 3). Coloana 4 a aceleiași table cuprinde date din literatura de specialitate. Se constată că problema stabilității ionilor complecși Ln EDTA^- a preocupat pe mulți cercetători.

TABELUL Nr. 1

Constantele de instabilitate ale combinațiilor complexe ale lantanului și lantanidelor cu EDTA

1 Element	2		3	4			
	-log K			-log K			
	metoda-1	metoda-2		a	b	c	d
La	16,36	15,18		15,1; 15,4; 15,5	15,9	18,0	
Ce	16,59	15,45		15,8; 16,0	15,4	18,4	
Pr	16,78	15,68		16,2; 16,4	15,8		
Nd	17,13	16,01		16,4; 16,2; 17,0	16,0		
Sm	17,33	16,29		16,9; 16,7; 17,1	16,5		16,3
Eu	17,50	16,52		17,3; 16,2; 17,1	16,7	19,6	16,4
Gd	17,60	16,59		17,2; 17,1; 17,4;	16,8		
Tb	17,84	16,73		17,6; 17,8; 17,9	17,3		
Dy	18,00	16,99		18,0; 18,2; 17,8	17,8		
Ho	18,19	17,24		18,1; 18,7; 18,0	18,0		
Er	18,29	17,49		19,0; 18,85	18,3		
Tm	18,43	17,64		18,6; 19,5; 19,3	18,65		
Yb	18,53	17,79		18,7; 18,9; 19,8	19,0		
Lu	18,56	17,94		19,1; 20,0; 19,8	19,1		

a — metodă polarografică [7, 8, 9, 10]*b* — metoda radiochimică [11]*c* — metoda electroforetică continuă [12]*d* — metoda spectrofotometrică [13]

Comparînd valorile constantelor de instabilitate se constată o concordanță satisfăcătoare, dacă se ia în considerare diversitatea metodelor de cercetare.

Dependența variației mobilităților zonelor de electromigrare la $\text{pH} = 1,86$ pentru elementele pămînturilor rare, avînd în electrolitul de bază EDTA, în funcție de valorile logaritmice ale constantelor de instabilitate, este arătată în figura 3.

Din grafic se constată o variație aproape lineară, cu excepția valorilor extreme. De aci rezultă că deosebirile mobilităților, la o concentrație dată a ionilor de hidrogen, precum și la o concentrație dată a agentului de complexare adăugat în electrolitul de bază, sînt proporționale cu deosebirile între constantele de instabilitate ale combinațiilor complexe respective.

În figura 4 este reprezentată variația valorilor logaritmice ale constantelor de instabilitate și variația mobilităților experimentale la $\text{pH} = 1,86$, în funcție de numărul de ordine al elementelor lantanidice.

Se observă un consecvent paralelism a acestor două grafice, mai exact, se constată o simetrie în stînga și în dreapta gadoliniului. Această disconti-

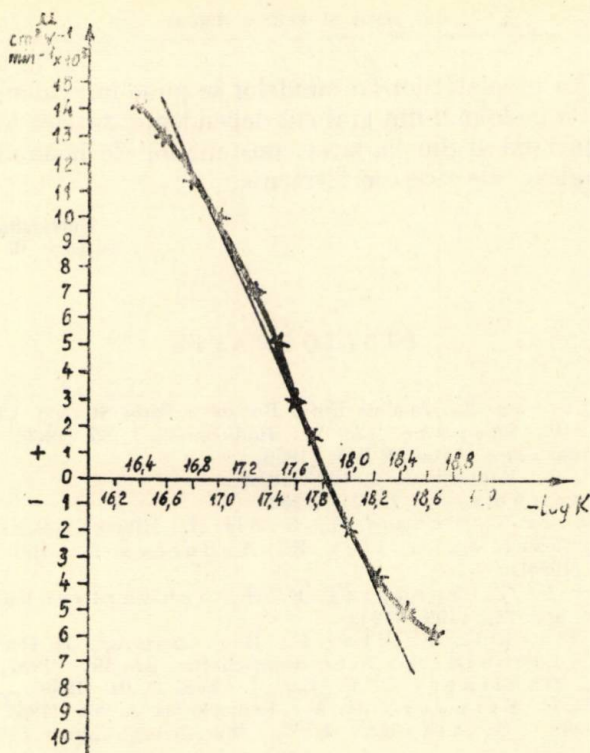


Fig. 3 — Variația mobilităților cu constantele de instabilitate ale combinațiilor complexe LnEDTA^- .

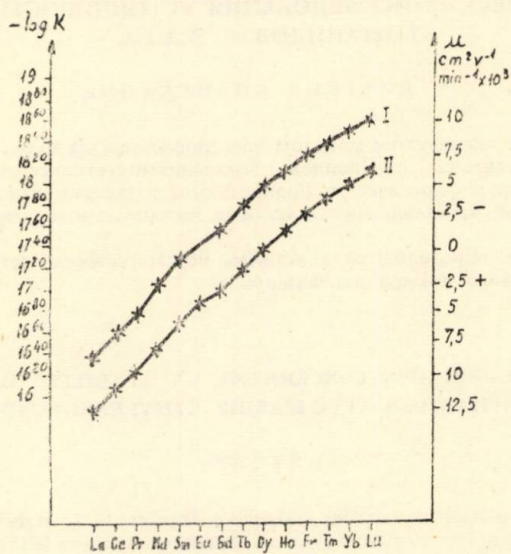


Fig. 4 — Dependența constantelor de instabilitate (I) și a mobilităților electroforetice (II) de numărul de ordine al lantanidelor.

nuitate în variația proprietăților lantanidelor se pune în evidență și prin exaltarea observată la gadoliniu din graficul dependenței razelor ionice de numărul de ordine, precum și din variația constantelor de instabilitate ale altor combinații complexe ale acestor elemente.

Universitatea București
Catedra de chimie analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Popa G., Jercan E.: Analele Univ. București Seria St. Nat. Chimie — sub tipar
2. Shvedov V. P., Stepanov A. V.: Radiokimia 1, 65, (1960).
3. Fuger J.: Anal Chim. Acta 14, 245, (1956).
4. Shvedov V. P.: Radiokimia 2, 162, (1959).
5. Jokl V.: J. Chromatog 14, 71, (1964).
6. Jokl V., Mayer V., Scharf H., Kroll H.: Mikrochim Acta 1—2, 63, (1966).
7. Schwartzbach G., Gutter R., Anderegg G.: Helv. Chim. Acta 37, 1937, (1954).
8. Wheelright E. J., Spedding F. H., Schwartzbach G.: J. Am. Chem. Soc 75, 4196, (1953)
9. Schwartzbach G., Freitag E.: Helv. Chim. Acta 34, 1503, (1951).
10. Holleck C., Liebold G.: Naturwissenschaften 44, 582, (1957).
11. Betts R. H., Dahlinger O. F.: Can. J. Chem 37, 91, (1959).
12. Shvedov V. P., Stepanov A. V.: Radiokimia 2, 261, (1960).
13. Galactionov V. P., Astahov K. V.: Zhur. Neorg. Chim 8, 896. (1963).

ЭЛЕКТОФОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ЭДТА.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе исследуется методом электрофореза на бумаге устойчивость комплексных соединений лантана и лантанидов с этилендиаминететрауксусной кислотой.

Из вариации электрофоретических подвижностей в зависимости от pH и концентрации лигандного аниона, устанавливаются условия максимального удаления зон миграции электронов.

Двумя методами определяются константы неустойчивости, затем изучается их зависимость от порядкового номера лантанидов.

ÉTUDES ÉLECTROPHORÉTIQUES CONCERNANT LA STABILITÉ DES COMBINAISONS COMPLEXES DES LANTHANIDES AVEC L'ACIDE ÉTHYLENEDIAMINETETRAACÉTIQUE

RÉSUMÉ

Dans le présent travail on fait des recherches concernant la stabilité des combinaisons complexes des lanthanides avec l'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA) à l'aide de la méthode électrophorétique. On étudie la variation des mobilités électrophorétiques en fonction du pH et de la concentration en anion ligand en déterminant les conditions d'un espacement maximum des zones d'électromigration. On calcule les constantes d'instabilité par deux méthodes et on étudie ensuite leur dépendance du numéro d'ordre des éléments étudiés.

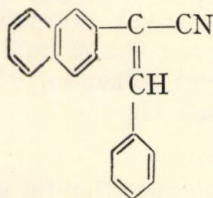
SINTEZE DE NOI DERIVAȚI AI ACETONITRILULUI

DINU ZĂVOIANU și ANGELA MORI

În continuarea cercetărilor privind hidroliza alcalină a nitrililor aromatici care au o dublă legătură conjugată cu legătura —C=N , se sintetizează o nouă clasă de benziliden naftil acetonitrili, prin reacția de condensare în mediu alcalin a unor aldehide aromatice substituie cu naftilacetonitrilul.

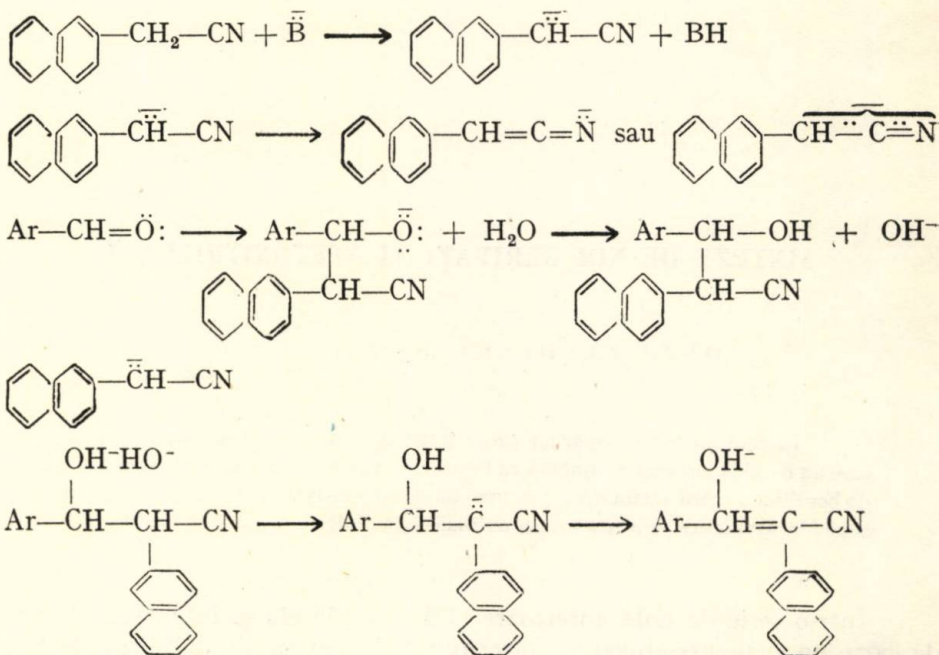
Într-o serie de note anterioare (1,2,3) studiindu-se influența exercitată de către un sistem conjugat de electroni în reacția de hidroliză alcalină a nitrililor α , β -nesaturați, s-a constatat o creștere a constantelor de viteză ale reacției de hidroliză, energia de activare scăzând. Continuând cercetările, s-au urmărit (4,5) influențele inductive și electromere exercitate de către diferiți substituenți respingători sau atrăgători de electroni asupra constantei de viteză și a parametrilor de activare în reacția de hidroliză alcalină a unor benzilidenfenilacetonitrili și benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrili.

Ținând seama de comportarea interesantă din punct de vedere fiziologic precum și de modul în care hidrolizează în mediu alcalin unii nitrili derivați de la naftilacetonitril (6), în lucrarea de față se prezintă sinteza unei clase de nitrili aromatici nesaturați, seria benzilidennaftilacetonitrilului, având următoarea formulă generală:



Nitrili au fost sintetizați prin condensarea naftilacetonitrilului în mediu de metilat de sodiu cu aldehide aromatice substituie în nucleu.

Mecanismul general al reacției de condensare este următorul:



PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obținerea naftilacetonitrilului s-a făcut în mod analog cu cea a 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilului descrisă într-o lucrare anterioară(7).

Clorometilarea naftalinei

Într-un balon de 2,5 litri de trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic, se introduc 284 g naftalină, 165 g paraformaldenhidă, 390 ml acid acetic glacial, 543 ml acid clorhidric concentrat și 147 ml acid fosforic 85%. Se încălzește 4 ore cu agitare pe baie de apă la fierbere. Se răcește, se separă stratul superior de derivat clorometilat care se spală cu apă, cu o soluție saturată de carbonat de sodiu și final cu apă. Se usucă pe clorură de calciu anhidră. Se distilă în vid utilizând o coloană de fracționare. Se obțin 140 g produs cu p.f. 137°/ 6 mm Hg.

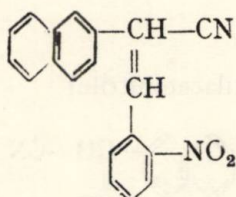
Cianurarea clorometilatului de naftalină

Într-un balon de 2 litri cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic, se introduc 140 g clorometilat de naftalină, 60 g cianură

de potasiu dizolvată în 145 ml apă și 830 ml alcool etic. Se încălzește 3 ore cu agitare pe baie de apă la un reflux slab. După răcire se filtrează clorura de potasiu formată. Se distilă cea mai mare parte de alcool etilic din soluția nitrilului. Rezidiul din balon se tratează cu de patru ori volumul său de apă și se extrage cu 2×200 ml eter. Extractele eterice reunite se usucă pe clorură de calciu anhidră și apoi se îndepărtează eterul. Naftilacetonitrilul se distilă în vid cu o coloană de fracționare rezultând un lichid uleios cu p.f. 163—164°/5 mm: Hg.

Sinteza nitrililor derivați de la benziliden naftilacetonitril

1. o-Nitrobenziliden naftilacetonitrilul

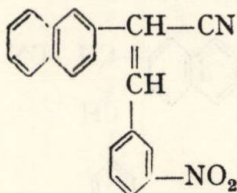


Într-un balon cu fund rotund de 250 ml la care se adaptează un refrigerent ascendent, se introduce un amestec echimolecular de soluție metanolică de naftilacetonitril și o-nitrobenzaldehydă, la care se adaugă câteva picături de KOH 30% alcoolic. Se încălzește la fierbere. Nitrilul precipită după o ședere de 24 ore la gheață. Se prezintă sub formă de cristale galbene și recristalizează din alcool metilic, cu p.t. 167°C.

N% calculat: 9,33

N% găsit: 9,69

2; m-Nitrobenziliden naftilacetonitrilul

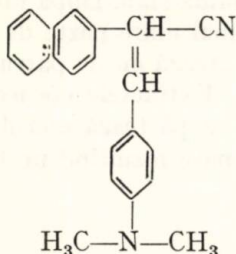


S-a sintetizat în același mod. Precipită foarte bine după o ședere de o oră la gheață. Recristalizează din foarte mult alcool metilic și se prezintă sub formă de cristale galbene cu p.t. 105°C.

N% calculat: 9,33

N% găsit: 8,90

3. p-Dimetilaminobenziliden naftilacetonitrilul

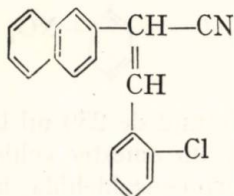


Se sintetizează analog cu ceilalți nitrili, recrystalizează din alcool izoamilic și se prezintă sub formă de cristale galbene cu p.t. 196°C.

N% *calculat*: 9,72

N% *găsit*: 9,35

4; o-Clorbenziliden naftilacetonitrilul

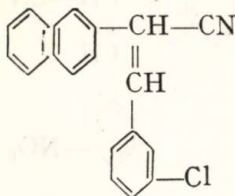


Se obține prin tratarea unui amestec echimolecular de naftilacetonitril și o-clorbenzaldehydă în prezență de KOH solid, la fierbere. Precipită după 2 ore de ședere la gheață. Se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. 129°C.

N% *calculat*: 4,80

N% *găsit*: = 4,93

5. m-Clorbenziliden naftilacetonitrilul

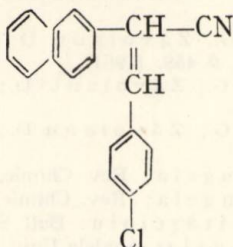


Se sintetizează în același mod ca și izomerul său. Recrystalizează din foarte mult alcool metilic și se prezintă sub formă de cristale albe cu p. t. 105°C

N% *calculat*: = 4,80

N% *găsit*: = 5,08

6. p-Clorbenziliden naftilacetonitrilul

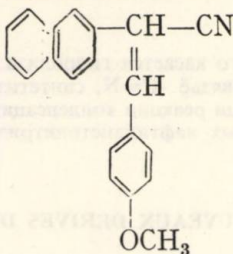


Se sintetizează identic cu ceilalți doi izomeri, recristalizează din alcool metilic și se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. 113°C.

N% *calculat*: 4,80

N% *găsit*: 4,90

7. p-Metoxibenziliden naftilacetonitrilul

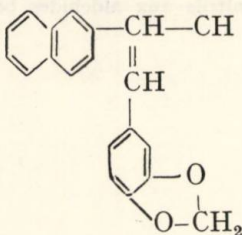


Se obține prin tratarea unui amestec echimolecular de naftilacetonitril și aldehida anizică în prezență de KOH 30% alcoolic, la fierbere. Precipită după o ședere de o oră la gheață, sub formă de cristale albe cu p.t. 94°C (recristalizare din alcool metilic.)

N% *calculat*: 4,91

N% *găsit*: 5,03

8. 3,4- Dioximetilenbenziliden naftilacetonitrilul



Se obține analog cu ceilalți nitrili, dar precipită după o ședere de 48 ore la gheață. Recristalizat din alcool metilic, se prezintă sub formă de cristale albe cu reflexe verzui, având p.t. 102°C.

N% *calculat*: 4,68

N% *găsit*: 4,93

BIBLIOGRAFIE

1. Angelescu E., Vasiliu G., Zăvoianu D.; și Nan F.; Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 9 459. (1961).
2. Angelescu E., Vasiliu G., Zăvoianu D.; Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 10 317 (1962).
3. Angelescu E., Vasiliu G., Zăvoianu D.; Revue de chimie, Acad. R.P.R. 2 655 (1962).
4. Zăvoianu D. și Mori Angela: Rev. Chimie, 18 295 (1967).
5. Zăvoianu D. și Mori Angela: Rev. Chimie, 19 193 (1968).
6. Vasiliu G. și Rodica Pătrășcioiu: Bull. Sec. Șt. Acad. R.P.R. XXX 7. (1948).
7. Zăvoianu D. și Mori Angela: Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat. 7 111 (1968).

СИНТЕЗЫ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОНИТРИЛА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В продолжении изучения, что касается гидролиза алкалина ароматических нитратов с двойной связью, соединенной связью $-C=N$, синтезируется новый класс бензилидена нафтила ацетонитрилов при помощи реакции конденсации в щелочной среде некоторых ароматических альдегидов, замещенных нафтилацетонитрилом.

SYNTHÈSES DE NOUVEAUX DERIVES DE L'ACETONITRILE

RÉSUMÉ

En continuant les recherches sur le comportement des nitriles aromatiques qui ont une double liaison en position alpha, à l'hydrolyse alcaline, on a synthétisé toute une série de nitriles qui derivent du naphtilacétonitrile, ainsi que les nitriles alpha et beta non saturés du type benzilidène naphtilacétonitrile.

La synthèse de ces substances s'est effectuée en milieu alcalin (méthylate de sodium ou KOH) en traitant le naphtilacétonitrile aux aldehydes benzoïques.

SPECTRELE ÎN INFRAROȘU ALE UNOR TIOAMIDE DIN SERIA FENILTIOACETAMIDEI

F. CORNEA și C. FULEA

În legătură cu lucrările anterioare, s-au sintetizat unele tioamide cunoscute precum și altele care nu sînt indicate în literatură, cu scopul de a le caracteriza și de a stabili relații între structură și proprietăți, a trage unele concluzii asupra influențelor reciproce dintre diferiți radicali și funcțiunea tioamidă pe baza spectrelor IR.

Spectrele IR ale *o*-toliltioacetamidei, 2,5-dimetilfeniltioacetamidei, difeniltioacetamidei și β -tetraliltioacetamidei au fost determinate pentru prima dată în stare solidă și în soluție. Deosebirile observate între spectrele IR ale tioamidelor menționate se datoresc efectelor electronice pe care le exercită radicalii asupra funcțiunii tioamidă precum și unor efecte sterice.

În special în ultimii ani, tioamidele, substanțe care ridică probleme interesante atît din punct de vedere teoretic cît și practic, sînt studiate sub cele mai diferite aspecte.

Studiul spectrelor vibratorii-rotatorii ale unor tioamide și ale unor substanțe care posedă gruparea CSNH_2 a constituit preocuparea multor cercetători (1—22), într-o serie de cazuri rezultatele obținute nefiind însă concordante.

K. A. J e n s e n (19) ajunge la concluzia importantă că nu se pot obține informații prețioase în urma comparării spectrelor amidelor cu acelea ale tioamidelor corespunzătoare. Acest aspect trebuie subliniat în mod special, deoarece frecvent se compară tioamidele cu amidele, cînd se fac referiri exclusiv la gruparea funcțională, la reactivitatea acestora.

Spectrele IR scot în evidență faptul că înlocuirea atomului de oxigen din amide cu un atom de sulf aduce puternice modificări în spectru, ceea ce nu se constată la înlocuirea atomului de sulf din tioamide cu un atom de seleniu. Astfel studiul spectrelor IR ale unor tio și seleno compuși (15, 19) a scos în evidență asemănarea acestora în domeniul $1000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

În ceea ce privește atribuirea diferitelor frecvențe caracteristice anumitor legături chimice, aceasta nu se face cu ușurință în cazul tioamidelor și de aceea spectrele IR ale acestor substanțe au constituit și constituie obiectul a numeroase discuții.

Luind în considerație distribuția electronică existentă în gruparea tioamidă (în urma unei puternice conjugări $p\pi$), anumite frecvențe nu mai pot fi atribuite cu certitudine vibrației atomilor care participă la o singură legătură, ci ele se datoresc fără îndoială interacției dintre diferite vibrații. În gruparea tioamidă benzile sînt deci de natură complexă, corespund vibrației a trei atomi și nu a doi atomi ca de obicei; de aceea este mai corect să se spună că o frecvență are o contribuție mai mare dintr-o anumită vibrație și nu că se datorește exclusiv acesteia.

Radicalul de care este legată gruparea tioamidică influențează asupra intensității deplasărilor electromere, adică asupra interacțiilor dintre electronii neparticipanți ai azotului și electronii π ai legăturii duble $C=S$. În funcție de complexitatea interacțiilor care se stabilesc între gruparea funcțională și radicali, tioamidele pot avea anumite distribuții electronice, pot fi avantajate anumite structuri spațiale, anumite conformații, care influențează valorile frecvențelor caracteristice.

Atribuirea frecvenței caracteristice legăturii carbon-sulf din tioamide este una dintre cele mai discutate probleme fără să fi fost însă elucidată. Frecvenței legăturii carbon-sulf i se atribuie valori diferite cuprinse în domeniul $800-1500\text{ cm}^{-1}$ (5, 13, 16, 17), după C.N.R. R a o domeniul putînd fi extins pînă la 700 cm^{-1} .

Frecvența caracteristică legăturii $C=S$ este greu de identificat, deoarece prezintă o absorbție slabă și poziții variabile.

Intervalul în care variază este așa de larg, deoarece gruparea este foarte puternic influențată de grupările adiacente, de efectele electronice și sterice pe care le pot exercita aceste grupări. Se menționează de asemenea faptul că o atribuire corectă pentru legătura $C=S$ nu se poate face cu ușurință cînd acesta este legat de un atom de azot.

Pentru o bună sistematizare și interpretare corectă, C.N.R. R a o (13) deosebește două clase de compuși care conțin gruparea tiocarbonil și anume: compuși în care nu este posibilă conjugarea și compuși în care aceasta este posibilă, din a doua categorie făcînd parte și tioamidele.

Pentru tioamide se indică trei benzi care se consideră că se datoresc grupării $N-C=S$ și anume:

I. — $1395-1570\text{ cm}^{-1}$; II. $1260-1420\text{ cm}^{-1}$; și III. $940-1140\text{ cm}^{-1}$.

Tot pentru tioamide s-a propus și o a IV-a bandă situată între $850-680\text{ cm}^{-1}$ (14).

Pentru a se putea identifica frecvențele care includ o contribuție a legăturii carbon-sulf în compușii tiocarbonilici care conțin și azot, s-a folosit metoda comparării spectrelor IR ale compușilor respectivi cu spectrele IR ale unor compuși înrudiți (21) ca de exemplu:

- derivați S — alchilați sau S — arilați;
- derivați N — alchilați sau N — deuterati;
- compuși selenocarbonilici;
- complecși cu halogenurile metalice.

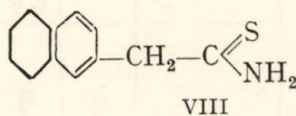
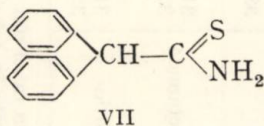
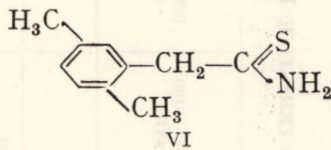
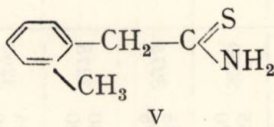
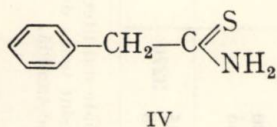
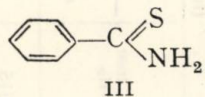
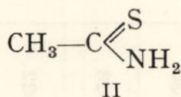
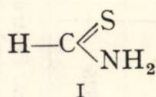
Alchilarea sau arilarea la sulf, alchilarea sau deuterarea la azot, formarea complexilor metalici, precum și substituirea sulfului cu seleniu, pot aduce unele variații ale valorilor frecvențelor atribuite legăturii carbon-sulf și în consecință prin metoda comparativă s-au putut localiza diferite benzi caracteristice tioamidelor.

K.A. Jensen și P. H. Nielsen (19) în urma unui studiu aprofundat al benzilor de absorbție în IR, efectuat asupra spectrelor a aproximativ 150 compuși care conțineau grupările $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ și $\text{N}=\text{C}=\text{Se}$, au indicat șapte benzi caracteristice pe care le-au notat cu A, B, C, ... G. Autorii consideră că frecvența caracteristică legăturii carbon-sulf în tioamide se situează în domeniul $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ datorită caracterului parțial de legătură simplă dintre carbon și sulf.

H. O. Dessey și M. A. Herman (20) constată că tioamidele primare absorb în regiunea $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ atribuind această absorbție unei vibrații de deformare a grupeii NCS.

În concluzie, tioamidele prezintă mai multe benzi caracteristice situate în domeniul $1650\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ gruparea tioamică fiind considerată ca o grupă vibrațională complexă.

Analizând spectrele IR ale tioformamidei I, tioacetamidei II, tiobenzamidei III, feniltioacetamidei IV, *o*-toliltioacetamidei V, 2,5-dimetilfeniltioacetamidei VI, difeniltioacetamidei VII și β -tetraliltioacetamidei VIII, se observă că benzile caracteristice tioamidelor se regăsesc în spectrul tuturor compușilor menționați de noi, deosebiriile dintre valori putând să se datorească influenței exercitate de radicali asupra funcțiunii $-\text{C}=\text{S}$.



În tabelele 1 și 2 sînt date frecvențele caracteristice ale tioamidelor menționate, din valorile cărora se pot trage unele concluzii pe baza comparării spectrelor.

Domeniul $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Toate tioamidele primare absorb în acest domeniu, deosebindu-se un maxim situat între $3390\text{--}3370\text{ cm}^{-1}$ care poate fi atribuit prin comparație cu amidele, vibrației νNH asimetric și un alt maxim, situat între $3180\text{--}3145\text{ cm}^{-1}$ atribuit vibrației νNH simetric. Pentru unele

TABELUL Nr. 1

FRECVENȚE CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR ALE UNOR TIOAMIDE PRIMARE, DATE ÎN CM⁻¹
(în pastilă de KBr)

SUBSTANTA	3500—3100 νNH_2	1650—1600 δNH_2	16000—1350		1450—900 νCS δNH_2	900—500		500—400 δNCS
			1600—1450	1450—1350		900—700	700—500	
			$\nu\text{C}-\text{N}$ cuplaj C—C	$\nu\text{C}-\text{N}$ cuplaj NH_2		νCS , νCC $\text{C}-\text{N}$, NCS	CS	
I. Tioformamidă*		1615	1433	1324	1006	830	641	
II. Tioacetamidă*	3100 3300	1648	1482	1393 1305		706 718	525	475
III. Tiobenzamidă	3165 3290 3370	1630	1405	1331	1283	712	637 570 527	475
IV. Feniltioacetamidă	3145 3275 3375	1628	1420	1325	1250 950 970	790	580	492
V. o-Toliltioacetamidă	3150 3275 3390	1622	1412	1331	1220 962	755 785	632 550	445
VI. 2,5-Dimetilfenil tioacetamidă	3145 3260 3390	1615	1405	1330	1220 962	755 780	637	440 455
VII. Difeniltioacetamidă	3180 3355	1652	1440	1300	1000 1035 1080	730	555	460 485
VIII. β -Tetraliltioacetamidă	3145 3270 3378	1625	1425	1330	1220 960 1230	795	632	

* Valorile indicate în tabel sînt luate din literatură. Pentru tiobenzamidă valorile indicate în tabel, sînt luate din spectrul efectuat de noi, de asemenea pentru feniltioacetamidă.

1400—1200
 $\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}-\text{S}^-$
 $\text{C}-\text{N}$, NH_2 , CS

TABELUL Nr. 2

FRECVENȚE CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR AL UNOR TIOAMIDE, DATE ÎN CM⁻¹
(soluție de CCl₄)

SUBSTANȚA	3500—3100	1650—1600	1600—1350		1250—900	900—500		500—400
	νNH ₂	δNH ₂	1600—1450	1450—1350	νCS δNH ₂	900—700	700—500	δNCS
			νC—N cuplaj C—C	νC—N cuplaj NH ₂		νCS, νC—C C—N, NCS	CS	
I. Tioformamidă								
II. Tioacetamidă								
III. Tiobenzamidă	3390 3455 3510	1600		1360 1332 1282	907		635	
IV Feniltioacet- amidă	3375 3420 3495	1600		1390 1325	1255		635 595	
V. o-Toliltioacet- amidă	3370 3417 3490	1597		1395 1330	1250		665	
VI. 2,5 — Dimetil- feniltioacetamidă	3370 3415 3490	1595		1395 1330	1235		667 630	
VII. Difeniltioacet- amidă	3390 3435 3502	1602		1395 1320			640	
VIII.β-Tetraliltio- acetamidă	3370 3415 3490	1595		1392 1328	1230 1260		667	

1400—1200
H₂N⁺=C—S⁻
C—N, NH₂, CS

tioamide se constată și apariția unui al treilea maxim (în pastilă de KBr), situat între valorile menționate pentru primele și care este greu de atribuit. În soluție de CCl_4 se observă o scădere apreciabilă a intensității acestui maxim.

Comparativ cu amidele, se constată că absorbțiile în domeniul $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ sînt deplasate înspre frecvențe ceva mai mici, aceasta putînd să se datorească influenței pe care o exercită atomul de sulf introdus în moleculă. Valorile absorbțiilor pe care le prezintă în acest domeniu fenilacetamida (în soluție): νNH simetric 3407 cm^{-1} , νNH asimetric 3519 cm^{-1} , iar feniltioacetamida: νNH simetric 3375 cm^{-1} , νNH asimetric 3495 cm^{-1} , scot bine în evidență acest fapt.

Dacă se compară valorile din tabelele 1 și 2 date pentru acest domeniu, se constată deosebiri care se datoresc existenței unei asocieri intermoleculare mai puternică a moleculelor de tioamidă în stare solidă, prin intermediul legăturilor de hidrogen. Asocierea prin legături de hidrogen are ca efect deplasarea absorbției spre frecvențe mai mici, fără a se putea face însă aprecierea că tioamidele sînt mai puternic asociate în stare solidă decît amidele.

Făcînd o comparație între tioacetamidă și tiobenzamidă s-ar putea trage concluzia că tioacetamida este mai puternic asociată, fără însă ca aceasta să fie singura cauză care face ca deplasarea absorbției să se situeze la frecvențe mai mici.

Se observă de asemenea că valorile maximelor pe care le prezintă tioamidele IV, V și VI sînt foarte apropiate ca valoare, iar grefarea uneia sau a două grupări metil pe nucleul fenilic nu influențează decît foarte puțin valoarea νNH asimetric.

Dacă β -tetraliltioacetamida prezintă valori identice cu feniltioacetamida, aceasta s-ar putea explica pe baza efectelor electronice asemănătoare pe care le exercită radicalul fenil și β -tetralil.

Difeniltioacetamida spre deosebire de celelalte tioamide care conțin în moleculă un nucleu fenilic, posedă în stare solidă numai două maxime situate în domeniul $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ constatîndu-se totodată o valoare ceva mai mare pentru νNH simetric (3180 cm^{-1}) și una ceva mai mică pentru νNH asimetric (3355 cm^{-1}). Această deosebire s-ar putea datora efectelor electronice și în special a celor sterice, pe care le exercită cei doi radicali fenil din moleculă. În soluție se constată și apariția celui de-al treilea maxim, situat între cele două, dar intensitatea acestuia este foarte slabă. Ca și în cazul spectrului în pastilă de KBr, se constată că și în soluție de CCl_4 , valorile obținute în acest domeniu pentru difeniltioacetamidă sînt oarecum diferite de acelea ale tioamidelor IV, V, VI, VIII, fapt care ar putea conduce la părerea că difeniltioacetamida este mai puțin asociată în soluție decît celelalte tioamide.

În general, acest domeniu nu prea este discutat în lucrările de specialitate referitoare la spectrele IR ale tioamidelor, ci se insistă asupra intervalului $1650\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Domeniul $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Absorbția în domeniul $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrației de deformare a grupei amino (δNH_2).

Din tabelul 1 se observă că pentru tioamidele menționate, valorile sînt apropiate fără a fi identice. Vibrația de deformare a grupării amino poate fi afectată de factorul steric conformațional.

Deosebirea dintre radicalul metil și fenil este evidentă.

Dacă între tioacetamidă și tiobenzamidă este o diferență de 18 cm^{-1} , pentru tiobenzamidă și tioamidele IV, V, VI, valorile sînt apropiate, la difeniltioacetamidă se constată și în acest domeniu o deplasare a absorbției spre frecvențe mai mari, comparativ cu celelalte tioamide (1652 cm^{-1} față de $1620\text{—}1625\text{ cm}^{-1}$).

Grefarea radicalilor metil pe nucleul aromatic (tioamidele V și VI) aduce o ușoară deplasare a absorbției spre frecvențe mai mici.

În soluție, valorile frecvenței δNH_2 pentru tioamidele IV—VIII sînt foarte apropiate dar mai mici decît cele pe care le indică spectrul determinat în pastilă de KBr.

Domeniul $1500\text{—}1350\text{ cm}^{-1}$. Absorbția în acest domeniu este atribuită vibrației legăturii C—N. Aceasta se poate cupla pe de o parte cu radicalii vecini, absorbția avînd loc la frecvențe mai mari, cît și cu vibrația δNH_2 , absorbția fiind situată la valori mici.

Tioamidele I — VIII, după cum se observă din tabelul 1, absorb în jurul valorilor $1405\text{—}1440\text{ cm}^{-1}$, excepție făcînd tioacetamida, care prezintă un maxim situat la 1482 cm^{-1} . Pentru difeniltioacetamidă de asemenea se constată o valoare mai mare decît pentru celelalte tioamide care conțin în moleculă un nucleu aromatic.

Al doilea maxim din acest domeniu este situat între $1300\text{—}1330\text{ cm}^{-1}$, excepție făcînd tioacetamida care absoarbe la 1393 cm^{-1} , fapt ce evidențiază influența radicalului metil. În cazul difeniltioacetamidei se constată, comparativ cu celelalte tioamide, o deplasare a absorbției spre valori mai mici (1300 cm^{-1}) ceea ce nu s-a constatat în celelalte domenii.

Domeniul $1250\text{—}800\text{ cm}^{-1}$. Și în acest domeniu difeniltioacetamida, spre deosebire de tioamidele IV—VIII, prezintă valori diferite ale absorbției, situate între $1080\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$.

Din compararea spectrelor se poate trage concluzia că distribuția densității electronice în gruparea tioamică este asemănătoare în tioamidele IV, V, VI, VIII, fără a fi identică.

În cazul tiobenzamidei valoarea frecvenței este cu aproximativ 30 cm^{-1} mai mare decît pentru feniltioacetamidă, iar la difeniltioacetamidă se constată trei maxime situate între $1000\text{—}1080\text{ cm}^{-1}$. Deosebirile se datoresc modului de transmitere a efectelor electromere, dar mai ales efectelor conformaționale.

În domeniile $900\text{—}550\text{ cm}^{-1}$ și $500\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ apar o serie de frecvențe caracteristice legăturii carbon-sulf cu caracter parțial de legătură simplă, precum și grupării NCS. În soluție se constată o deplasare a acestor frecvențe spre valori mai mari.

În figurile 1—5 sînt date spectrele tioamidelor IV—VIII în pastilă de KBr.

După cum se observă, în afară de frecvențele indicate în tabelul 1, care sînt caracteristice grupei tioamidă, în spectre se constată și prezența altor frecvențe care se datoresc grupei CH_2 , nucleului fenilic, sau nucleului fenilic substituit. Spectrele se deosebesc prin intensitatea absorbției în anumite domenii, constatîndu-se totodată și ușoare deplasări spre frecvențe mai mari sau mai mici.

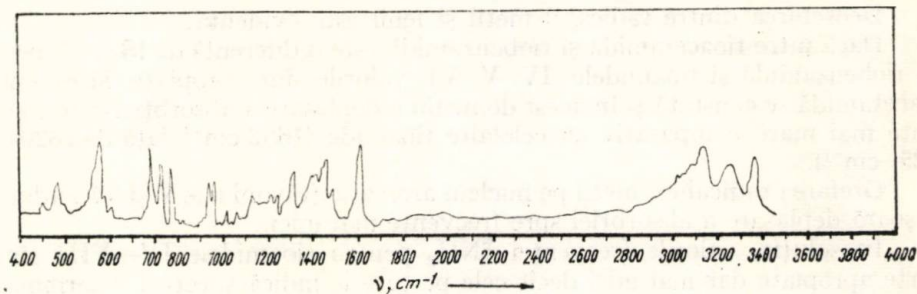


Fig. 1 — Spectrul în I.R. al feniltioacetamidei

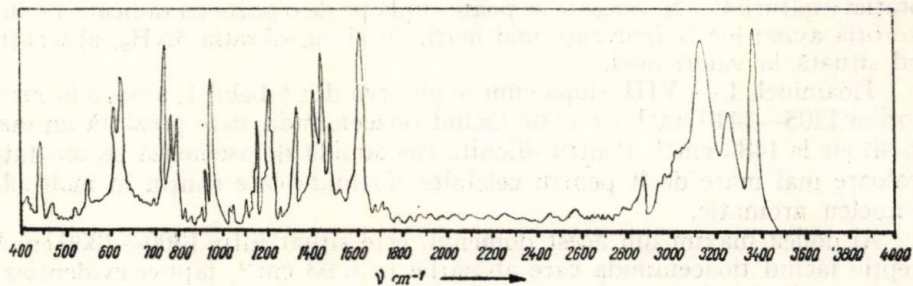
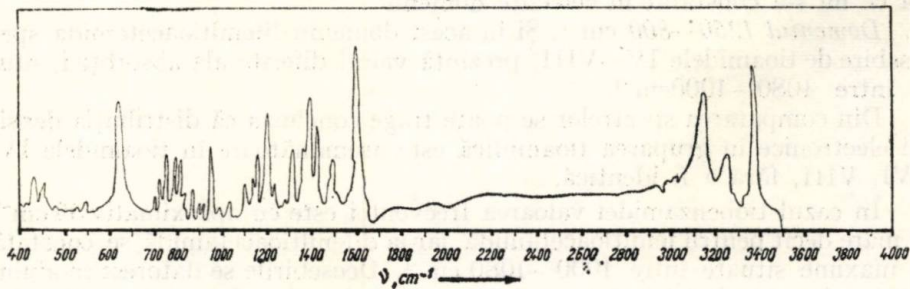
Fig. 2 — Spectrul în I.R. al *o*-toliltioacetamidei

Fig. 3 — Spectrul în I.R. al 2,5-dimetilfeniltioacetamidei

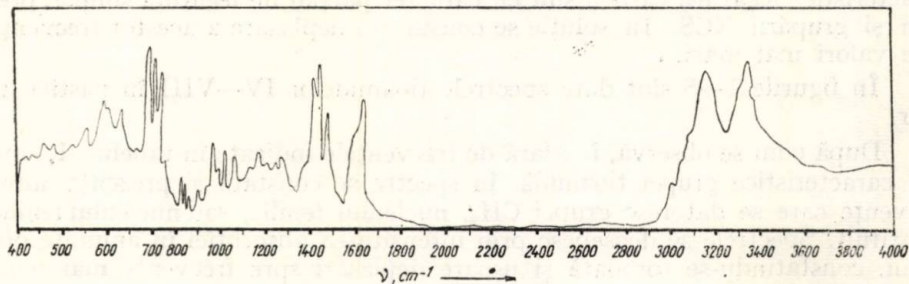
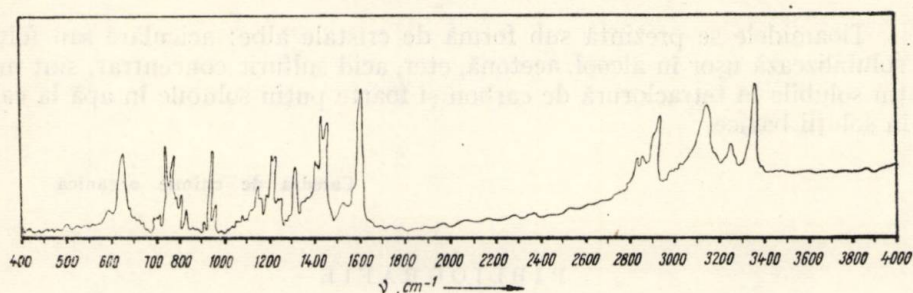


Fig. 4 — Spectrul în I.R. al difeniltioacetamidei.

Fig. 5 — Spectrul în I.R. al β -tetraliltioacetamidei.

Spectrele IR ale tioamidelor IV-VIII în pastilă de KBr, sînt mult mai bogate în benzi decît cele determinate în soluție de CCl_4 deoarece după cum se știe, în pastilă, sub influența câmpului cristalin, apar și unele benzi interzise (de regulile de selecție) în soluție, precum și datorită ridicării degenerării unor vibrații.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Spectrele IR. Spectrele IR ale tioamidelor s-au înregistrat cu ajutorul unui aparat UR 20 în regiunile $3500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. S-au determinat spectrele atît în pastilă de KBr în proporția 2 mg/ 800 mg KBr, cît și în soluție de CCl_4 în concentrație de 10^{-2} M folosind cuve de 0,99 mm și 0, 61 mm.

În cazul difeniltioacetamidei, dat fiind solubilitatea sa mai mică în CCl_4 , soluția a avut o concentrație mai mică decît 10^{-2} M.

Spectrele IR ale *o*-toliltioacetamidei, 2,5-dimetilfeniltioacetamidei, difeniltioacetamidei și β -tetraliltioacetamidei nu au fost determinate pînă în prezent.

Prepararea tioamidelor. Tioamidele IV-VIII au fost preparate prin metoda generală propusă de Taylor și Zolthwich (23) care constă din tratarea nitrililor corespunzători (24) cu tioacetamidă în mediu de clorhidrat de dimetilformamidă.

2,5-Dimetilfeniltioacetamida și β -tetraliltioacetamida nu sînt menționate în literatură.

Tioamidele au fost purificate prin recrystalizări repetate din benzen — ligroină pînă la punct de topire constant. În tabelul 3 se dau rezultatele analizelor de azot și sulf precum și punctele de topire caracteristice ale celor două tioamide nou sintetizate cît și pentru *o*-toliltioacetamidă la care am găsit alt punct de topire decît cel indicat în literatură (25).

TABELUL Nr. 3

Substanță	Pt °C	N%		S%	
		Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
<i>o</i> -Toliltioacetamida	123 — 124	8,48	8,30	19,39	19,26
2,5-Dimetilfeniltioacetamidă	141 — 142	7,82	8,07	17,87	18,18
β -Tetraliltioacetamidă	155 — 156	6,82	7,06	15,60	15,75

Tioamidele se prezintă sub formă de cristale albe: aciculare sau foițe, se solubilizează ușor în alcool, acetonă, eter, acid sulfuric concentrat, sînt mai puțin solubile în tetraclorură de carbon și foarte puțin solubile în apă la cald și în soluții bazice.

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

- 1 N. Sheppard: *Trans. Faraday Soc.* **46**, 429 (1950)
- 2 M. St. C. Flett: *J. Chem. Soc.* **1953**, 347
- 3 D. Hadzi: *J. Chem. Soc.* **1957**, 847
- 4 J. S. Steward: *J. Chem. Phys.* **26**, 248 (1957)
- 5 L. J. Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed. London 1958
- 6 M. Davies și W. J. Jones: *J. Chem. Soc.* **1958**, 955
- 7 T. A. Scott și E. L. Wagner: *J. Chem. Phys.* **30**, 465 (1959)
- 8 L. J. Bellamy și P. E. Rogasch: *J. Chem. Soc.* **1960**, 2218
- 9 B. Milligam, E. Spinner și T. Swan: *J. Chem. Soc.* **1961**, 1919
- 10 M. Renon și J. Bidaine: *Bull. Soc. Chim. belges* **70**, 519 (1961)
- 11 W. Kützelnigg și K. Mecke: *Spectrochim. Acta* **17**, 530 (1961)
- 12 M. L. Shankaranarayana și C. C. Patel: *Canad. J. Chem.* **39**, 1633 (1961)
- 13 C. N. R. Rao și R. Venkataraghavan: *Spectrochim. Acta* **18**, 541 (1962)
- 14 I. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1286, 1449, 1456 (1962)
- 15 K. A. Jensen: *Acta Chem. Scand.* **17**, 551 (1963)
- 16 K. Swaminathan și H. N. H. Irving: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1291 (1964)
- 17 M. Mashima: *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 974 (1964)
- 18 V. F. Duckworth și R. L. Werner: *Austral. J. Chem.* **18**, 129 (1965)
- 19 K. A. Jensen și P. H. Nielsen: *Acta Chem. Scand.* **20**, 597 (1966)
- 20 H. O. Dessey și M. A. Herman: *Spectrochim. Acta* **23**, 2457 (1967)
- 21 D. M. Viles, B. A. Gingras și T. Suprunchuk: *Canad. J. Chem.* **45**, 469 (1967)
- 22 W. Walter și M. Steffen: *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 53 (1968)
- 23 E. Taylor și J. Zolthewich: *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2656 (1960)
- 24 A. I. Kiprianov și I. A. Ushenko: *Zhur. Obshchei Khim.* **20**, 134 (1950)
- 25 P. Goldberg: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **33**, 2818 (1900)

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ТИОАМИД СЕРИИ ФЕНИЛТИОУКСУСНОГОАМИДА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе рассматриваются инфракрасные спектры и синтез некоторых тиоамидов серии фенилтиоуксусногоамида. Некоторые из них синтезированы впервые.

Исследовалась их характеристизация а также и установление отношений между структурой и свойством.

Инфракрасные спектры были сняты в областях: $3\,500 - 3\,100\text{ см}^{-1}$ и $1700 - 400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr и в разбавленных растворах CCl_4 .

Из сравнения спектров исходит, что существуют различия, связанные с положением некоторых характеристических частот, а также и с интенсивностью абсорбции. Эти различия являются результатом влияний оказанных разными радикалами, связанными с тиоамидной

группировкой и могут быть электронного, а также и стерического рода. Значение частот выявляют разницы между радикалами метила, фенила, бензила и замещенного бензила.

Инфракрасные спектры указывают на то, что из исследованных тиамидов, дифенил-тиоуксусный амид представляет собой электронное распределение функциональной группировки и возможно личную конформацию молекул по сравнению с другими изученными тиамидами.

LES SPECTRES IR DE QUELQUES THIOAMIDES DE LA SÉRIE DE PHENYLTHIOACÉTAMIDE

R É S U M É

Dans ce travail on discute les spectres IR et la synthèse de quelques thioamides de la série du phenylthioacétamide. Le 2,5-diméthylthioacétamide, et le β -tetralilthioacétamide ont été synthétisés pour la première fois.

On a caractérisé ces thioamides et on a établi quelques relations entre la structure et leurs propriétés.

Les spectres IR ont été enregistrés dans les domaines $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ et $1700-400\text{ cm}^{-1}$ en pastille de KBr et en solution diluée de CCl_4 .

En comparant les spectres, on observe l'existence de quelques différences, liées, par la position des fréquences caractéristiques, et aussi de l'intensité d'absorption.

Ces différences sont dues aux influences de nature électronique ou stérique exercées par les radicaux auxquels est lié le groupement thioamidique. Les valeurs données dans les tableaux 1 et 2 mettent en évidence les différences entre les radicaux méthyl, phényl, benzyl et benzyl substitué.

Le spectre IR du diphenylthioacétamide suggère que cette thioamide présente une distribution électronique du groupement CSNH_2 et probablement une conformation moléculaire différente, d'autres thioamides mentionnés.

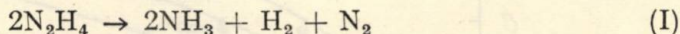
STUDIUL CINETIC AL DESCOMPUNERII HIDRAZINEI PE PELICULE DE FIER

D. FĂTU și E. SEGAL

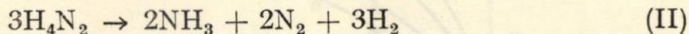
Se prezintă rezultatele obținute la studiul cinetic al descompunerii hidrazinei pe pelicule de fier depuse prin evaporarea în vid. Potrivit datelor experimentale, reacția se desfășoară în domeniul de difuzie externă.

Descompunerea hidrazinei pe catalizatori metalici are loc cu formarea de amoniac, azot și hidrogen.

Ecuatiile chimice care descriu reacția sînt diferite în funcție de natura catalizatorului utilizat¹. Astfel se cunoaște că procesul mijlocit de platină se desfășoară potrivit ecuației chimice:



pe cînd dacă se utilizează nichelul Raney drept catalizator se obțin volume de gaz mai mari decît cele prevăzute de ecuația (I). În acest caz, rezultatele experimentale sînt descrise mai bine de ecuația chimică²:



Menționăm deasemenea faptul că utilizînd germaniul drept catalizator descompunerea hidrazinei are loc fără formare de hidrogen^{3,4}.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Dispozitivul experimental utilizat pentru urmărirea desfășurării în timp a reacției în condiții statice, cum și pentru depunerea peliculelor a fost descris într-o lucrare anterioară.

Pentru depunere s-au utilizat filamente de fier avînd diametrul $\varnothing = 0,5$ mm, purificate prin tratament chimic și degazare în vacumm. S-a lucrat cu pelicule avînd grosimea situată în jurul valorii de 65 Å. Temperatura suportului în timpul depunerii a fost 40°C. După depunere, peliculele au fost stabilizate prin încălzire timp de 30 minute la temperatura de 180°C, temperatură superioară celor la care a fost urmărită cinetica reacției.

Valorile rezistenței electrice ale peliculei după stabilizare au fost inferioare valorilor inițiale. Vaporii de hidrazină au fost introduși peste pelicula evacuată la 10^{-6} mm col Hg, astfel încât presiunea inițială în vasul de reacție să aibă valoarea 10 mm col. Hg. Cinetica descompunerii hidrazinei a fost urmărită la temperaturile de 100°C , 120°C , 140°C și 160°C .

Pentru a stabili valoarea raportului între cantitățile de gaze condensabile și necondensabile s-a utilizat același procedeu ca într-o lucrare anterioară constând în condensare la temperatura azotului lichid ⁴. Concomitent cu măsurarea variației în timp a presiunii totale a gazului reactant și a produsilor de reacție, s-a urmărit și variația în timp a rezistenței electrice a peliculei.

Rezultate și discuții

În urma condensării gazelor rezultate din reacție, la terminarea acesteia se obține pentru raportul între presiunea gazelor condensabile și necondensabile, valoarea 1. Aceasta este compatibilă cu ecuația chimică I.

În figura 1 sînt redată curbele care descriu creșterea în timp a presiunii totale a gazelor pentru cele patru temperaturi la care s-a urmărit reacția.

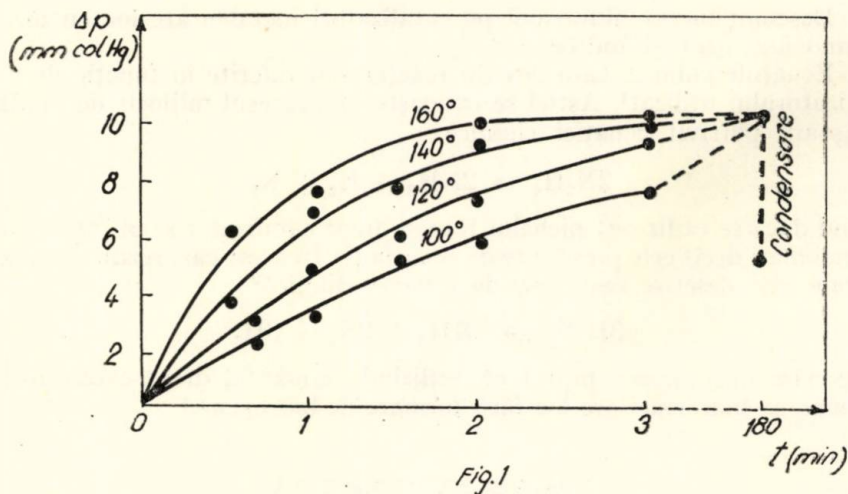


Fig. 1

Datele obținute verifică satisfăcător ecuația cinetică corespunzătoare ordinului de reacție egal cu unitatea

$$k_1 = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \cdot \lg \frac{P_{\infty} - P_1}{P_{\infty} - P_2}$$

în care k_1 este constanta cinetică, t_1 și t_2 , reprezintă două valori ale timpului la care se înregistrează valorile P_1 și P_2 ale presiunii totale. Valorile constantei k_1 determinate la cele patru temperaturi menționate anterior verifică ecu-

ția lui A r h e n i u s așa cum rezultă din figura 2. Din panta și ordonata la origine a dreptelor $\lg k_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se obține pentru energia de activare E valoarea 9,2 kcal/mol iar pentru factorul preexponențial A valoarea $8,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

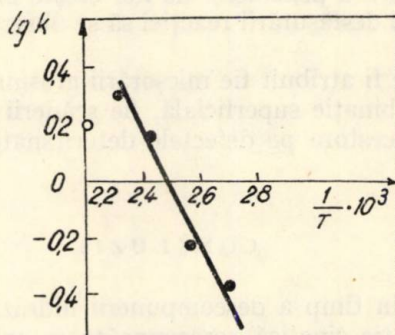


Fig. 2

Variația rezistenței electrice a peliculei la admisia hidrazinei în incinta de reacție precum și în timpul desfășurării reacției sînt redată în figura 3.

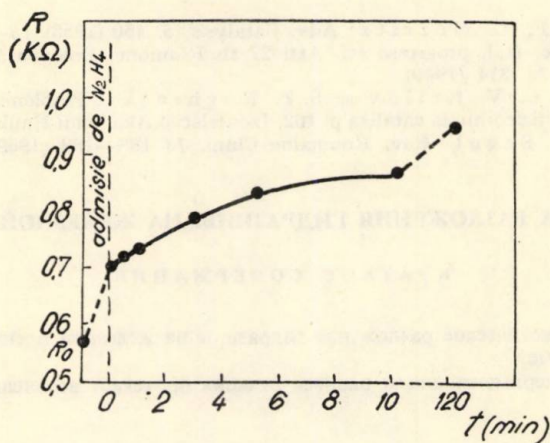


Fig. 3

Valoarea egală cu unitatea a ordinului de reacție, valoarea redusă a energiei de activare, cum și condițiile de presiune și temperatură în care a fost condusă reacția, constituie indicații că aceasta se desfășoară în domeniul de difuzie extern, adică procesul determinat de viteză este difuziunea gazului către pelicula de fier depusă pe peretele reactorului. De menționat faptul că valoarea energiei de activare și a factorului preexponențial sînt comparabile

cu cele obținute la descompunerea hidrazinei pe pelicule de germaniu⁴ în condiții identice cu cele din prezenta lucrare. Acesta este un argument în plus pentru afirmația că procesul de desfășurare în domeniul de difuzie extern.

Conducerea reacției la presiuni mai mici ar putea eventual determina un regim cinetic de desfășurare a acesteia.

Rezistența electrică a peliculelor de fier crește brusc la admisia hidrazinei pentru ca în timpul desfășurării reacției să se observe în continuare o creștere ceva mai lentă.

Fenomenul poate fi atribuit fie micșorării grosimii peliculei în urma an-gajării sale într-o combinație superficială, fie scăderii mobilității electronilor în urma împrăstierii acestora pe defectele determinate de fenomene de chemosorbție.

CONCLUZII

1. Desfășurarea în timp a descompunerii hidrazinei pe pelicule de fier este descrisă de o ecuație cinetică corespunzătoare ordinului de reacție egal cu unitatea.

2. Reacția se desfășoară în domeniul de difuzie extern.

Catedra de chimie fizică II

BIBLIOGRAFIE

1. F. Lieber și F. L. Morritz: Adv. Catalysis, 5, 450 (1953) 13—XI—1968
2. L. Irrara, Soc. Ital. progresso sci. Atti 27 th Riunione, Bologna 5, 357 (1939) Chem. Abstr. 34, 314 (1940)
3. V. M. Frolov, O. V. Krilov și S. Z. Roghinski: Problemi Kinetiki i Cataliza. Fizica i fizico-himia cataliza p. 102, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR Moscva 1960
4. D. Fătu și F. Segal, Rev. Roumaine Chim, 14 183—188 (1969).

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИНЫ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ПЛЕНКЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Изучалось кинетическое разложение гидразины на железной пленке, полученной при испарении в вакууме.

Согласно экспериментальным данным реакция протекает во внешней диффузионной области.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDRAZINE SUR DES COUCHES MINCES DE FER

RÉSUMÉ

On présente les résultats obtenus à l'étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des couches minces de fer évaporées dans le vide. Conformément aux données expérimentales, la réaction se déroule en régime de diffusion externe.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE LANTANIDELOR CU LIGANZI DE TIP COMPLEXON

ELENA JERCAN și G.R. POPA

Lucrarea cuprinde cercetări asupra combinațiilor complexe ale elementelor: lantan și lantanide, cu liganzi de tip complexon: acidul etilendiamintetraacetic, acidul N'-(2-hidroxietil) etilen-diamin-N, N, N'-triacetic și acidul 1, 2-diaminociclohexan-N, N, N', N'-tetraacetic. Se studiază comparativ constantele de instabilitate obținute prin metoda electroforetică și variația mobilităților electroforetice în funcție de greutatea moleculare ale combinațiilor complexe formate.

Dependent de valorile pH, considerate ca optime pentru espasarea zonelor de electromigrare, se determină un factor de separare și un factor dat de diferențele de mobilitate.

Cu privire la posibilitățile de aplicare analitică a unor combinații complexe ale elementelor pământurilor rare cu liganzi de tip complexon: acidul etilendiamintetraacetic (EDTA), acidul N' — (2-hidroxietil) etilendiamin-N,N, N'-triacetic (HEDTA) și acidul 1,2-diaminociclohexan-N, N, N', N'-tetraacetic (CDTA), studiate prin metoda electroforezei pe hîrtie [1,2,3], ne propunem să examinăm comparativ datele obținute, pentru desprinderea unor concluzii practice.

Variația constantelor de instabilitate obținute din datele experimentale, în funcție de numărul de ordine, pentru combinațiile complexe cu EDTA, HEDTA, CDTA, este prezentată în figura (1).

Se poate observa că, pe aceeași scară logaritmică a constantelor de instabilitate, variația acestora este crescătoare de la HEDTA < EDTA < CDTA. Aceeași variație s-a constatat și din datele experimentale electrometrice [4].

Dependența constantelor de instabilitate de numărul de ordine al lantanidelor pentru combinațiile cu HEDTA este deosebită de a celorlalte două tipuri de combinații. Pentru elementele Eu—Er, se constată o variație slab monotonă și nu o modificare bruscă în dreptul gadoliniului, cum apare în combinațiile complexe cu EDTA și CDTA.

Variația stabilităților, în cazul chelaților lantanidelor mai grele, este mai mare pentru HEDTA decît pentru EDTA sau CDTA; pe cînd, pentru elementele lantanidice mai ușoare, diferența $\log K_{LnEDTA^-}$ ($\log K_{LnCDTA^-}$) — $\log K_{LnHEDTA^-}$ este aproape constantă. Această comportare reflectă de fapt diferența potențialului de legătură între gruparea hidroxietilică: $—CH_2—CH_2.OH$ (HEDTA) și cea metil-carboxilică: $—CH_2COOH$ (EDTA)

CDTA). Există desigur și o diferență de legătură de hidrogen. De la lantan la gadoliniu, se poate presupune o progresivă micșorare a legăturilor de hidrogen între atomii de oxigen carboxilic și moleculele de apă. Deosebirea curbe-

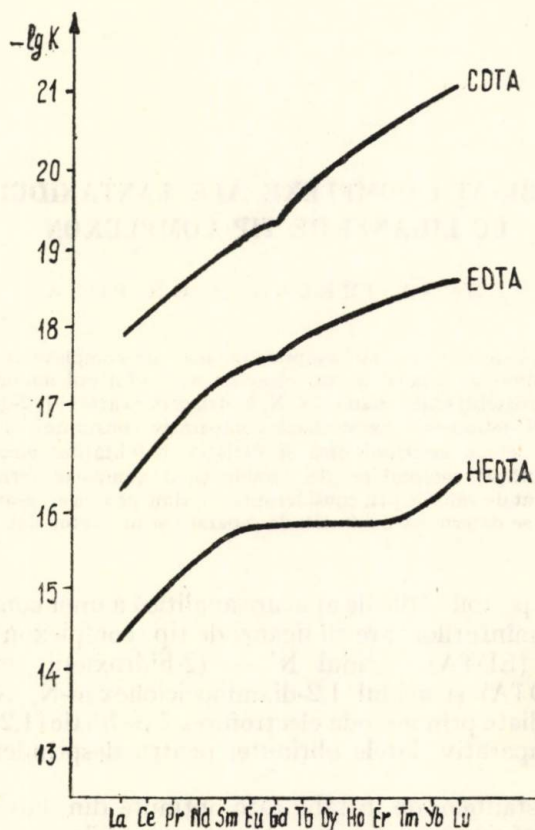


Fig. 1. — Dependența constantelor de instabilitate ale combinațiilor complexe cu HEDTA, EDTA și CDTA, de numărul de ordine.

lor, în intervalul de la gadoliniu la erbiu, arată o deviație mare în caracterul legăturii complexonilor HEDTA și EDTA (CDTA). Pe măsură ce sarcina nucleară crește, mărirea stabilității combinațiilor cu EDTA sau CDTA este dată de legătura cu ambii atomi de azot și patru atomi de oxigen carboxilic, iar pentru HEDTA de legătura a doi atomi de azot și trei atomi de oxigen carboxilic.

Stabilitatea combinațiilor complexe, conținând unul și același ion central, depinde direct de însușirile complexonului printre care cele mai importante sînt: sarcina, numărul de cicluri ce se pot forma și constantele de disociere. Pentru combinațiile complexe cu EDTA și HEDTA se constată existența unei corelații între constantele de stabilitate și suma ultimelor trei constante

de disociere ale acidului. La combinațiile cu CDTA, această corelație nu este respectată din cauza piedicilor de natură sterică.

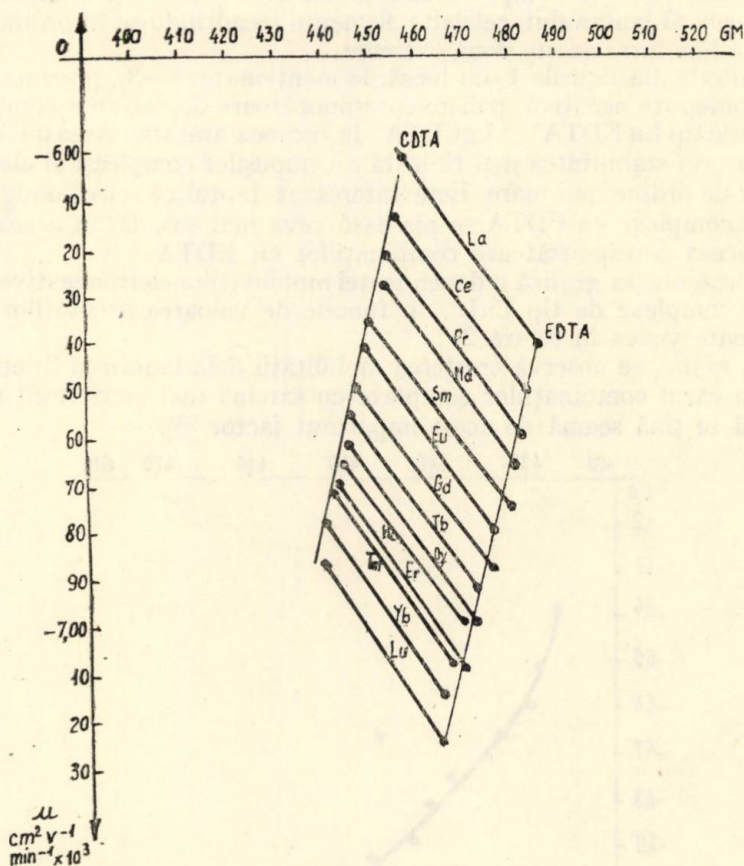


Fig. 2. — Variația mobilităților combinațiilor complexe cu EDTA și CDTA, de tip LnL^- , în funcție de greutatea lor moleculară

Cunoștințe indirecte asupra combinațiilor complexe și anume asupra structurii acestora se pot obține și cu ajutorul caracteristicilor termodinamice. Variația valorilor ΔH° și ΔS° cu numărul de ordine al elementelor pământurilor rare, nu arată o dependență monotonă La-Gd-Lu.

Din datele asupra mobilităților electroforetice, se observă o ordine de migrare neașteptată a combinațiilor complexe electric negative. Evident, este vorba de combinațiile complexe cu EDTA și CDTA și nu de cele cu HEDTA, care în condițiile experimentale stabilite, sînt electric neutre. Se constată că electromigrarea este influențată de sarcina ionului migrator, de greutatea sa, dar și de stabilitate combinației complexe formate, factor care pentru o aceeași specie preponderează. Astfel, deși mobilitatea este în general mai mare

pentru ionii cu greutate mai mică, în grupa combinațiilor complexe ale elementelor pământurilor rare cu EDTA sau CDTA, de tip LnL^- , vom găsi o deplasare mai mare la compusul corespunzător lutețiului și o deplasare mai mică la acela al lantanului, celelalte elemente încadrându-se în ordinea numerelor de ordine între aceste două extreme.

Graficele din figurile 1 din lucrările menționate [1—3], prezintă, în zona de electromigrare negativă, paliere corespunzătoare deplasărilor combinațiilor complexe de tip Ln EDTA^- și Ln CDTA^- în ordinea arătată. Această anomalie se explică prin stabilitatea mai ridicată a compușilor complecși ai elementelor cu număr de ordine mai mare. Este interesant faptul că, electromigrarea combinațiilor complexe cu CDTA se plasează ceva mai sus, dar în aceeași ordine față de aceea corespunzătoare combinațiilor cu EDTA.

Reprezentarea grafică a dependenței mobilităților electronegative ale combinațiilor complexe de tip LnL^- , în funcție de valoarea greutăților moleculare se poate vedea în figura 2.

Din grafic, se observă creșterea mobilității dela lantan la lutețiu. Desigur că, în cazul combinațiilor complexe cu sarcină mai mare decât unitatea, trebuie să se țină seamă de acest important factor [5].

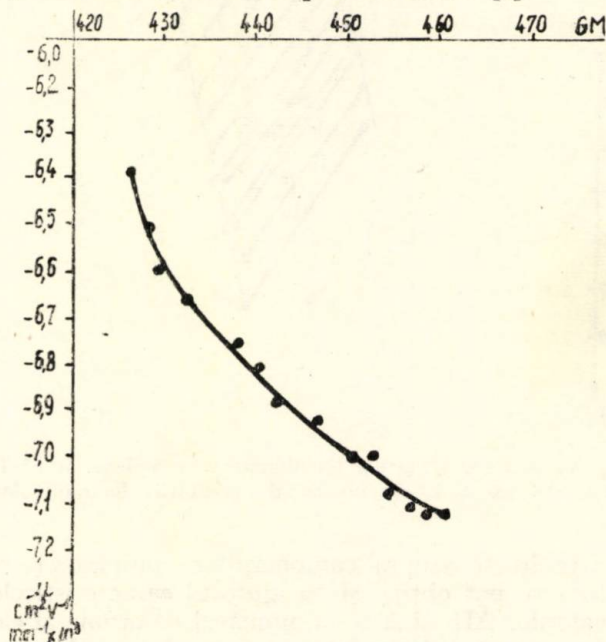


Fig. 3. — Reprezentarea grafică a ecuației (1).

Încercînd o explicare a variației mobilităților compușilor de tip ML^- , în funcție de greutățile lor moleculare, s-a dedus, cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, o ecuație care descrie satisfăcător această dependență:

$$u = -0,29 - 0,29 m + 0,00018 m^2 \quad (1)$$

Ecuația parabolei (1) se găsește reprezentată în figura 3.

Pentru primele elemente, influența stabilităților comparativ mai mici concurează cu influența greutăților moleculare pentru viteza de electromigrare, ceea ce conduce la zone mai apropiate. Studiul a fost făcut la $\text{pH}=3$ unde este certă prezența combinațiilor complexe de tip LnL^- .

Diferențele de mobilitate electroforetică ale combinațiilor complexe LnL^- sînt destul de mici și nu pot permite realizarea unor separări analitice. Acest lucru a impus cercetarea unor condiții experimentale legate de pH , astfel încît, printr-o descompunere parțială, diferențele între stabilitățile acestor combinații să fie cît mai evidente. Aceasta se reflectă printr-o espasare a zonelor de electromigrare, ceea ce face posibilă separarea. Aceste valori de pH găsite în lucrările menționate sînt : pentru EDTA $\text{pH}=1,86$; pentru HEDTA $\text{pH}=1,90$; iar pentru CDTA $\text{pH}=1,80$. Se observă că concentrația ionilor de hidrogen necesară descompunerii parțiale a combinațiilor complexe depinde de stabilitățile acestora.

În figura 4 este arătat un fascicol de dezvoltare al lantanidelor, în prezența complexantului EDTA, conținut în electrolitul de bază, în condițiile experimentale stabilite pentru o separare cît mai mare a zonelor de electromigrare ($\text{pH}=1,86$).

Variația stabilităților combinațiilor complexe, în funcție de pH , se pune în evidență prin luarea în considerare a factorului α_H . Constantele aparente

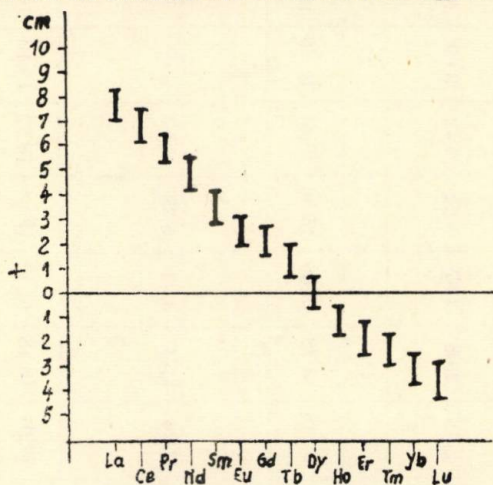


Fig. 4. — Fascicol de dezvoltare ale combinațiilor complexe cu EDTA.

de complexare într-o soluție acidă, se micșorează prin raportarea lor la factorul α_H , care indică dependența stabilității ionului complexat atît de pH , cît și de constantele de formare ale complexilor protonici $\text{K}_{\text{H}_i\text{L}}$, proveniți din disocierea moleculelor H_nL .

În tabela nr. 1, se dau constantele de stabilitate ale combinațiilor complexe formate de lantan și lantanide cu cei trei acizi complexoni: EDTA, HEDTA și CDTA, precum și valorile micșorate ale acestor constante, la pH -urile considerate optime pentru separarea electroforetică.

TABELUL Nr. 1

Ligand	Variația $\log K$ în funcție de pH	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
EDTA	$\log K$	16,36	16,59	16,78	17,13	17,33	17,50	17,60	17,84	18,00	18,19	18,29	18,43	18,53	18,65
	$\log K_H = \log \frac{K}{\alpha_H}$ $pH = 1,86$ $\alpha_H = 13,91$	2,45	2,68	2,87	3,22	3,42	3,69	3,79	3,93	4,09	4,28	4,38	4,52	4,62	4,74
HEDTA	$\log K$	14,33	14,78	15,09	15,36	15,61	15,68	15,78	15,81	15,84	15,86	15,93	16,00	16,20	16,51
	$\log K_H = \log \frac{K}{\alpha_H}$ $pH = 1,90$ $\alpha_H = 12,07$	2,26	2,71	3,02	3,29	3,54	3,61	3,71	3,74	3,77	3,79	3,86	3,93	4,13	4,44
CDTA	$\log K$	17,91	18,18	18,46	18,64	18,82	19,10	19,34	19,73	20,03	20,21	20,58	20,73	20,98	21,25
	$\log K_H = \log \frac{K}{\alpha_H}$ $pH = 1,80$ $\alpha_H = 16,63$	1,28	1,55	1,83	2,01	2,19	2,47	2,71	3,10	3,40	3,58	3,95	4,10	4,35	4,62

Se poate observa pentru $\log K_H$ o variație crescătoare de la La-Lu, rezultînd faptul, că elementele care formează combinații complexe mai stabile mențin o stabilitate mai mare decît cele de la începutul seriei. La valorile de pH indicate, nu există o transformare integrală a combinațiilor complexe în ioni metalici liberi ci doar o descompunere parțială, ce are loc cu atît mai mult cu cît stabilitatea combinației este mai redusă.

Pentru a pune în evidență posibilitățile analitice de separare ale elementelor pămînturilor rare studiate, folosind combinațiile lor complexe cu com-

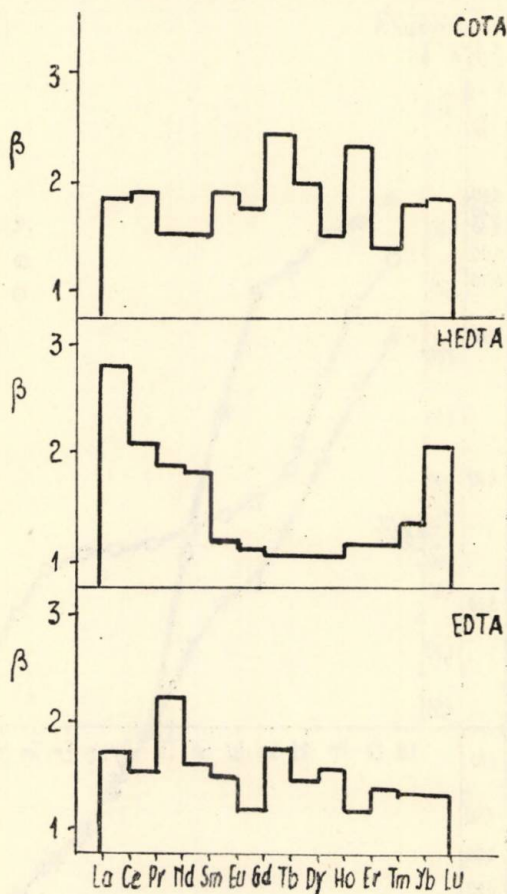


fig. 5. — Factorii de separare β pentru combinațiile complexe cu EDTA, HEDTA și CDTA

plexonii: HEDTA, EDTA și CDTA, s-au stabilit doi factori: un factor de separare β și un alt factor dat de diferențele în mobilitate a două elemente adiacente, D.

Factorul de separare β indică raportul constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe a două elemente apropiate: $\beta = \frac{K_{i+1}}{K_i}$.

Valorile acestor factori de separare sînt arătate schematic în figura (5).

Se observă că modificările factorilor de separare sînt similare pentru cele două sisteme, cu EDTA și CDTA. Comparativ, separări mai puțin bune se realizează cu HEDTA. În fiecare grupă există maxime și minime.

În general, se pot face preziceri asupra unor bune separări ale elementelor, prin metoda electroforezei în medii stabilizate, atunci cînd constantele de stabilitate se deosebesc mult, lucru reflectat prin mobilitățile electroforetice. Aceasta ne-a îndreptățit să apreciem posibilitățile de separare după poziția

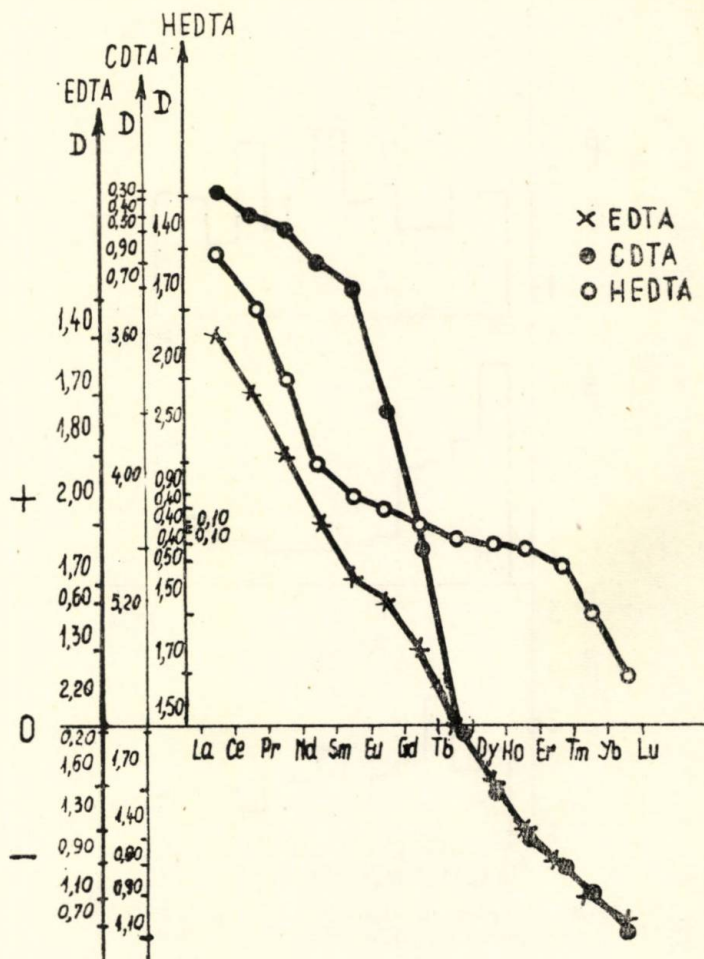


Fig. 6 — Diferența de mobilitate D pentru combinații complexe cu EDTA, HEDTA și CDTA.

zonelor de electromigrare, la valorile de pH ce dau espasarea cît mai mare a acestora. În sensul acesta, s-au reprezentat grafic diferențe de mobilitate electroforetică D, pentru două elemente adiacente, în condițiile experimentale determinate ca optime pentru realizarea separărilor.

Studiind diferențele de mobilitate, reflectate prin zonele de electromigrare, se pot face anumite observații.

Folosind în electrolitul de bază EDTA, se realizează o repartizare a zonelor mai uniformă și o separare satisfăcătoare. Dacă agentul de complexare este CDTA, distanța pe care se repartizează zonele tuturor elementelor este mai mare, dar o separare mai bună s-a constatat pentru Sm-Eu-Gd-Tb-Dy. În partea a doua a curbei, corespunzătoare domeniului de migrare electro-negativă, repartizarea zonelor este asemănătoare cu cea observată pentru EDTA.

Curba diferențelor de mobilitate ale compuşilor complecși cu HEDTA se eșalonează doar în domeniul electromigrării pozitive. Separarea este mai puțin bună comparativ cu celelalte două precedente, deoarece repartizarea zonelor se face pe o distanță mai scurtă, iar către mijlocul curbei se constată o aglomerare care practic face imposibilă separarea elementelor corespunzătoare, în condițiile experimentale folosite. Rezultate mai bune se obțin pentru primele și ultimele elemente.

Trebuie menționat faptul că, cu ajutorul graficului 6, se poate aprecia nu numai eficiența separării a două elemente adiacente, ci și a unor elemente dispartate prin simpla însumare a valorilor D ce se găsesc pe ordonată.

BIBLIOGRAFIE

1. Popa G., Jercan E.: *Analele Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie* — sub tipar
2. Jercan E., Popa G.: *J. Electroanal. Chem* — 21, 535 (1969)
3. Jercan E., Popa G.: *J. Chromatog.* — 42, 89 (1969)
4. Mackey J. L., Powell J. E., Spedding F. H.: *J. Am. Chem.* 84, 2047, (1962)
5. Jokl V. — *J. Chromatog* 13, 451, (1964)

Universitatea București
Catedra de chimie analitică

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ЛИГАНДАМИ ТИПА КОМПЛЕКСОНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Работа охватывает исследования комплексных комбинаций элементов: лантан и лантаниды с лигандами: этилендиамин тетрауксусная кислота, гидроксипропилендиаминтриацетатная кислота и циклогександиамин N, N, N', N' — тетрауксусная кислота.

Сравнительно исследуются константы неустойчивости методом электрофореза, и вариации электрофоретической подвижности в зависимости от молекулярных весов, формируемых комплексных комбинаций. В зависимости от величины pH, которые считаются лучшими для удаления зон миграции электронов, определяется фактор отделения и фактор, данный различиями подвижности.

COMBINAISONS COMPLEXES DES LANTHANIDES AVEC DES LIGANDS DE TYPE COMPLEXONE

RÉSUMÉ

La note comprend des recherches sur les combinaisons complexes des lanthanides avec les ligands de type complexone: l'acide éthylènediaminetetraacétique, l'acide N'—(2-hydroxyethyl) éthylènediamine-N, N, N'-triacétique et l'acide 1, 2-diamine-cyclohexane-N, N, N', N'-tétraacétique. On étudie comparativement les constantes d'instabilité obtenues par la méthode électrophorétique et la variation des mobilités électrophorétiques en fonction des poids moléculaires des combinaisons complexes formées.

En fonction des valeurs du pH considérés optimum pour l'espacement des zones d'électromigration, on détermine un facteur de separation et un facteur donné par les différences de mobilité.

METODĂ PENTRU DOZAREA AURULUI ÎN ROCI PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI

Ș. ANASTASE și V. CERCASOV

Este prezentată o metodă rapidă pentru determinarea concentrației aurului în minereuri și roci prin activare cu neutroni. Dozarea se face pe baza radioizotopului ^{198}Au produs prin iradierea izotopului natural ^{197}Au cu un flux de neutroni de 1×10^{13} n/cm² sec, timp de 10 ore. Se evită orice tratament chimic, determinând activitatea ^{198}Au pe fondul activităților induse ale celorlalte elemente din matrice prin prelucrarea spectrelor γ , obținute la un analizor cu 400 canale, după metoda lui Covell. Pentru stabilirea preciziei, au fost efectuate dozări de aur în probe cu adaos de etalon. Metoda, în faza actuală, are o precizie de $\pm 10\%$ și o sensibilitate de 0,5 ppm, fiind recomandată, în special, pentru dozările de aur în minereuri și roci cu conținuturi de As $\leq 1\%$.

I. Introducere

Dozarea aurului în produse minerale naturale, prin activare cu neutroni, a fost inițiată de Goldberg și Brown (1950) [1]. Ulterior, metoda a fost extinsă și perfecționată de Vincent și Smales (1956) [2], Vincent și Crockett (1960) [3], De Grazia și Haskin (1964) [4], Baedeker și Ehmann (1965) [5], Chow și Beamish (1967) [6] și alții, atingându-se mari sensibilități, însă cu prețul unor complicate lucrări de separare radiochimică.

O variantă mai puțin laborioasă de determinare a aurului prin radioactivare este cea care recurge la procedeul separării substoechometrice. Astfel de lucrări au efectuat Perejoghin și Alimarin (1965) [7] și Beardsley și colaboratorii (1965) [8].

O altă orientare în metodologia analizelor de aur prin activare aparține colectivului lui Lobanov din Tașkent, care a elaborat o variantă nedistructivă de dozare, baza tă pe prelucrarea spectrelor γ [9], [10]. Pe lângă iradiere și măsurare, probele sînt arse în arc voltaic sau prăjite la 700°—900°C, pentru înlăturarea constituienților volatili.

Autorii și-au propus punerea la punct a unei metode rapide, care să elimine orice operație în afară de iradiere și măsurarea activității, fără a reduce însă precizia și sensibilitatea determinărilor. Aceasta s-a realizat prin optimizarea condițiilor de măsurare și aplicarea unui procedeu eficient de prelucrare a spectrelor γ .

II. Bazele teoretice ale metodei

Prin iradierea cu neutroni termici a izotopului stabil ^{197}Au , cu abundența naturală de 100%, au loc următoarele reacții nucleare:



Secțiunea eficace σ_1 a ^{197}Au pentru reacția primară este de 96 barni [11], iar secțiunea eficace σ_2 a ^{198}Au pentru reacția secundară este 26.000 barni [8]. ^{198}Au este un izotop radioactiv, avînd constanta radioactivă λ .

În cursul iradierii cu un flux de neutroni de intensitate Φ , variația cantității de ^{198}Au — dN — în intervalul de timp dt rezultă din însumarea cantităților de izotop dN_1 format prin reacția primară (a), dN_2 pierdut prin dezintegrare și dN_3 transformat prin reacția secundară (b):

$$dN = dN_1 - dN_2 - dN_3 \quad (1)$$

Notînd cu N_0 cantitatea inițială de ^{197}Au și cu N numărul de atomi de ^{198}Au existent la momentul t , putem scrie:

$$dN_1 = N_0 \Phi \sigma_1 dt \quad (2)$$

$$dN_2 = \lambda N dt \quad (3)$$

$$dN_3 = N \Phi \sigma_2 dt \quad (4)$$

ceea ce conduce la următoarea ecuație diferențială:

$$dN = N_0 \Phi \sigma_1 dt - \lambda N dt - N \Phi \sigma_2 dt \quad (5)$$

sau

$$\frac{dN}{dt} + (\lambda + \Phi \sigma_2) N = N_0 \Phi \sigma_1 \quad (6)$$

Soluția acestei ecuații, ținînd seama de condițiile inițiale (la $t = 0$ avem $N = 0$) este

$$N = \frac{N_0 \Phi \sigma_1}{\lambda + \Phi \sigma_2} [1 - e^{-(\lambda + \Phi \sigma_2)t}] \quad (7)$$

Activitatea ^{198}Au , după un timp de iradiere τ , este dată de expresia:

$$\Lambda_0 = \frac{dN}{dt} = \lambda N = N_0 \frac{\Phi \sigma_1 \lambda}{\lambda + \Phi \sigma_2} [1 - e^{-(\lambda + \Phi \sigma_2) \tau}] \quad (8)$$

iar în momentul măsurării, după timpul δ de la sfârșitul iradierii, este:

$$\Lambda_\delta = \Lambda_0 e^{-\lambda \delta} = N_0 \frac{\Phi \sigma_1 \lambda}{\lambda + \Phi \sigma_2} e^{-\lambda \delta} [1 - e^{-(\lambda + \Phi \sigma_2) \tau}] \quad (9)$$

Rezultă că pentru orice timp de iradiere și după orice timp de „răcire”, activitatea ^{198}Au este direct proporțională cu cantitatea inițială de ^{197}Au natural. Timpul de înjumătățire al ^{198}Au este de 2,7 zile (65 ore), iar schema sa de dezintegrare este prezentată în figura 1.

După cum se vede, marea majoritate a dezintegrărilor (cca 99%) se produc prin emisie de particule β^- cu energia maximă de 0,960 MeV și de cuante γ cu energia de 0,412 MeV. Prin dezintegrare, radionuclidul ^{198}Au se transformă în izotopul stabil ^{198}Hg .

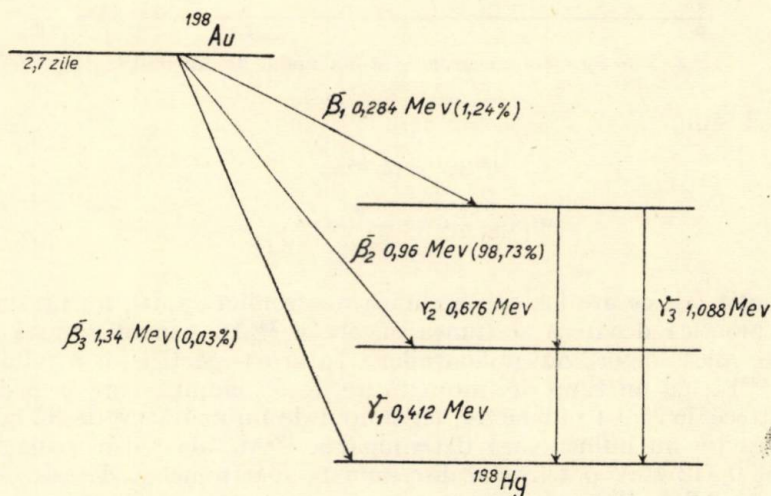


Fig. 1. Schema de dezintegrare a radioizotopului ^{198}Au .

Spectrul energetic γ al aurului pur, obținut de autori la un analizor cu 400 canale este arătat în figura 2. Suprafața N a fotopicului de 0,412 MeV este proporțională cu activitatea totală a ^{198}Au și deci cu cantitatea de ^{197}Au iradiat.

Esența metodei noastre de dozare a aurului prin activare cu neutroni constă în iradierea simultană a probelor de roci și a unor etaloane de aur pur, măsurarea selectivă, fără nici o separare radiochimică, a activității ^{198}Au din probe și raportarea acestei activități la cea a etaloanelor. Întrucât condițiile de iradiere și de măsurare a probelor și etaloanelor sînt absolut identice, raportul

activităților ^{198}Au din ele este egal cu raportul cantităților inițiale de ^{197}Au , ceea ce permite calcularea concentrațiilor necunoscute de aur din probe.

Datorită compoziției chimice complexe a rocilor, în timpul iradierii lor cu neutroni, pot avea loc reacții nucleare parazite, care conduc la formarea aurului radioactiv din alte elemente.

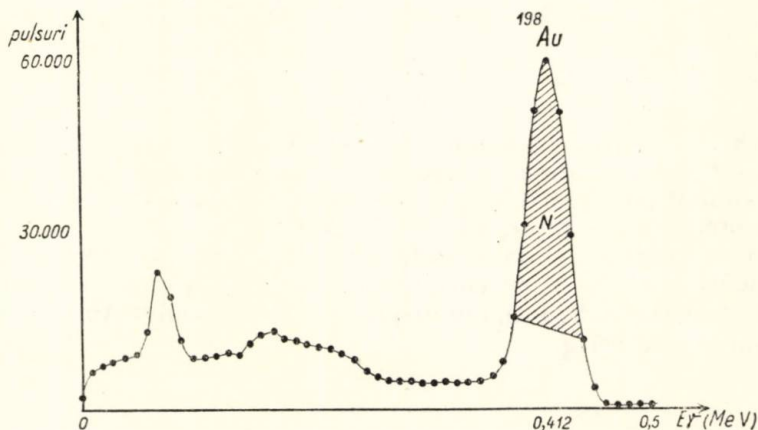


Fig. 2. — Spectrul energetic γ al etalonului de Au iradiat.

Astfel sînt:



Reacția (c), ce are loc sub acțiunea neutronilor rapizi, nu prezintă importanță practică deoarece secțiunea eficace a ^{198}Au pentru această reacție este foarte mică (de ordinul milibarnilor). În urma reacției (d) rezultă radionuclidul ^{199}Pt , cu un timp de înjumătățire de 30 minute, care prin dezintegrare β trece în ^{199}Au radioactiv, cu timpul de înjumătățire de 82 ore. Nici această reacție nu influențează determinarea ^{198}Au ale cărei radiații γ cu energia de 0,412 MeV pot fi ușor discriminate spectrometric de cele de 0,160 MeV și de 0,210 MeV ale ^{199}Au .

Prin iradierea probelor de roci, se activează, însă, majoritatea elementelor ce intră în componența lor, rezultînd astfel o activitate globală foarte ridicată. De aceea determinarea activității ^{198}Au din activitatea totală a probelor constituie o problemă dificilă. Ea poate fi rezolvată prin spectrometrie γ combinată cu alegerea unui timp de „răcire” convenabil, timp necesar epuizării radioizotopilor de viață scurtă, ca de exemplu ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{42}K ai căror timpi de înjumătățire de 2,6 ore, 15 ore și respectiv 12,5 ore sînt mici față de 65 ore, perioada T a ^{198}Au . Aceasta simplifică problema, reducînd-o la separarea activității ^{198}Au pe fondul activității ^{76}As cu un timp de înjumătățire de 26,5 ore și a izotopilor de viață lungă, cum ar fi ^{59}Fe și ^{65}Zn cu T de 45 zile și respectiv 245 zile.

Spectrele γ ale probelor activate, înregistrate la analizorul cu 400 canale, după un timp de „răcire” suficient de mare, sînt de tipul celui prezentat în figura 3.

Din aceasta reiese clar că interferența majoră în domeniul energetic al ^{198}Au se datorește treinei Compton a ^{76}As .

Într-adevăr, izotopul stabil ^{58}Fe , din care provine radioizotopul ^{59}Fe , are o abundență naturală de numai 0,34% și o secțiune eficace de activare

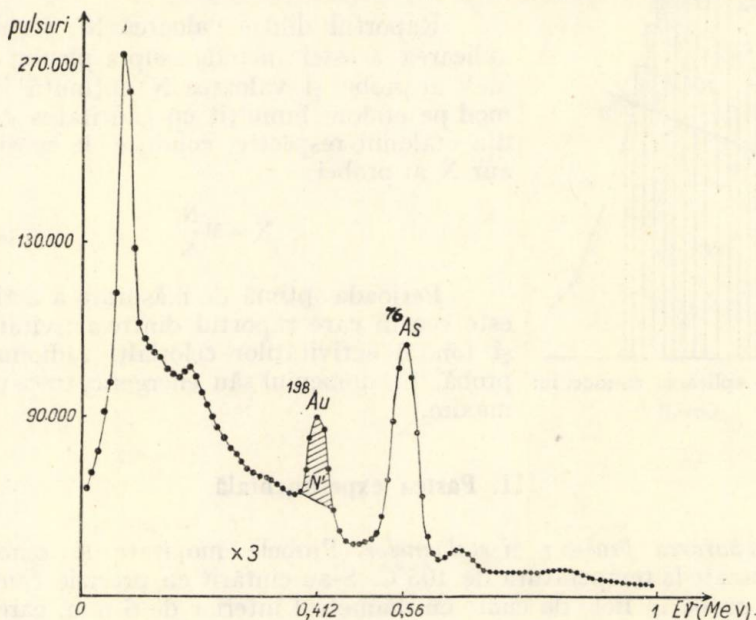
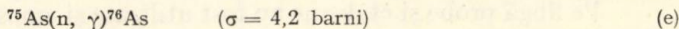


Fig. 3. — Spectrul γ al unei probe.

foarte redusă (0,0028 barni), iar radionuclidul ^{65}Zn , pe lângă secțiunea eficace mică (0,244 barni), prezintă o viteză de dezintegrare scăzută, din cauza timpului său de înjumătățire apreciabil. ^{76}As provine în urma iradierii ^{75}As existent în roci, prin reacția nucleară.



Din radiațiile sale γ , cea mai intensă (cca 45%) are energia de 0,56 MeV, fiind situată deci în vecinătatea liniei energetice a ^{198}Au .

Pentru eliminarea interferenței ^{76}As , precum și a tuturor influențelor străine din domeniul energetic al ^{198}Au este adecvată metoda lui C o v e l l [12]; ea constă în considerarea unei părți N din suprafața picului de interes, definită de n canale de o parte și de cealaltă a maximumului, fracțiune ce este proporțională cu suprafața totală a picului și deci cu activitatea radioizotopului cercetat. Valoarea lui N este definită de relația

$$N = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i - (2n + 1) \frac{a_n + b_n}{2} \quad (10)$$

în care a_0 este valoarea maximă, iar a_i și b_i , cele $2n$ valori simetrice față de maxim, luate în considerație (figura 4). În figurile 2 și 3, această suprafață, pentru $n = 3$, este evidențiată prin hașurare. Eroarea standard a acestei mărimi este dată de relația:

$$\sigma_N = \sqrt{N + (n - 1/2)(n + 1/2)(a_n + b_n)} \quad (11)$$

Raportul dintre valoarea N' , rezultată din aplicarea acestei metode asupra picului de 0,412 MeV al probei și valoarea N obținută în același mod pe etalon, înmulțit cu cantitatea de aur M din etalonul respectiv, conduce la conținutul de aur X al probei:

$$X = M \frac{N'}{N} \quad (12)$$

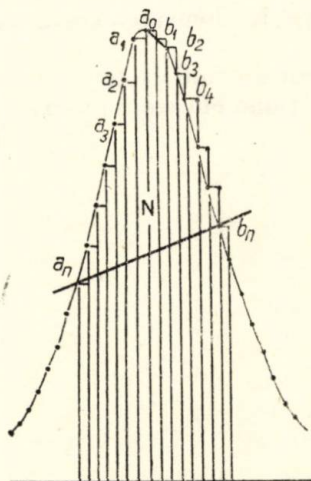


Fig. 4. — Aplicarea metodei lui Covell.

Perioada optimă de măsurare a activităților este cea în care raportul dintre activitatea ^{198}Au și fondul activităților celorlalți radionuclizi din probă, în domeniul său energetic, trece printr-un maxim.

III. Partea experimentală

Prepararea probelor și etaloanelor. Probele mojarate și omogenizate au fost uscate la temperatura de 105°C . S-au cântărit cu precizie cantități de câte 1 g probă în fiole de cuarț cu diametrul interior de 6 mm, care au fost apoi închise la flacără.

Etaloanele de aur au fost preparate din soluții de clorură de aur (AuCl_3) stabilizate în acid clorhidric. În soluția stock cu o concentrație de 65 ppm astfel pregătită, aurul se găsește sub formă de ion complex $[\text{AuCl}_4]^-$. S-au utilizat etaloane de $1,625 \mu\text{g}$, $3,25 \mu\text{g}$, $6,5 \mu\text{g}$ și $13 \mu\text{g}$ Au obținute prin pipetare de părți alicote din soluția stock în fiole de cuarț identice cu cele folosite pentru probe. Acestea au fost evaporate la sec și apoi închise la flacără.

Pe lângă probe și etaloane au fost utilizate și amestecuri (probă + etalon) pentru stabilirea preciziei metodei.

Pentru iradiere au fost utilizate containere cilindrice de aluminiu, livrate de IFA, calibrate pe diametrul canalului reactorului. Probele și etaloanele, dispuse în jurul unui suport central și ambalate în foiță subțire de aluminiu pur, au fost introduse în container, asigurându-se astfel condiții identice de iradiere.

Iradierea. Iradierea probelor a fost efectuată într-unul din canalele active ale reactorului IFA la un flux cu o intensitate de cca $1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$, timp de aproximativ 10 ore.

S-a urmărit punerea în evidență a unui eventual efect de poziție a fiolelor în container, datorită neomogenității fluxului de neutroni. În acest scop, au fost comparate radioactivitățile induse ale unor etaloane de aur cu valori

identice ($3,25 \mu\text{g Au}$) plasate în diverse puncte în interiorul containerului de iradiere. Nu s-a înregistrat nici un efect de poziție în canalele de lucru.

La etaloanele cu conținut de aur ce depășește $10 \mu\text{g}$ a fost studiat efectul de autoecranare semnalat de unii autori care au utilizat ca etalon aur sub

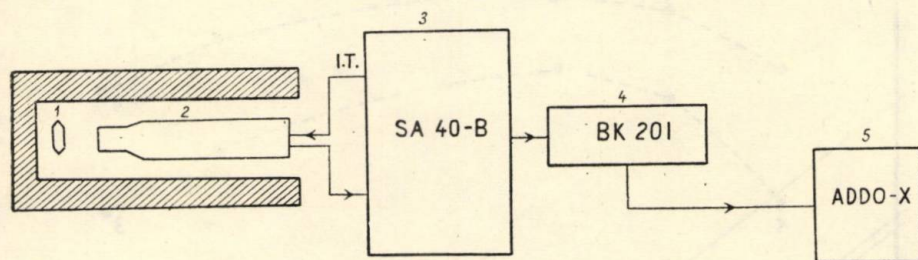


Fig. 5 — Schema-bloc a instalației de măsurare:

1. fiola activă; 2.—sondă de scintilație; 3. analizor cu 400 canale; 4.—bloc de comandă a imprimării;
5. mașină de imprimat.

formă de foiță [3]. Etalonul nostru de $13 \mu\text{g}$ aur nu a prezentat acest fenomen, fapt explicabil datorită preparării etaloanelor prin evaporarea unor soluții etalon, ceea ce permite repartizarea cantităților de aur în pelicule de grosimi sensibil mai mici decât cele ale foițelor de aur.

Măsurarea. După iradiere, probele și etaloanele au fost lăsate un timp de „răcire” de cca 7 zile, în scopul reducerii fondului γ dat de matrice. În urma studiului efectuat pe probele luate în lucru, am stabilit ca interval optim de măsurare a activității aurului cel cuprins între zilele 7—11 de la sfârșitul iradierii.

Analiza spectrelor γ ale probelor și etaloanelor iradiate a fost efectuată prin intermediul schemei de măsurare indicată în figura 5. Ca detector s-a folosit o sondă scintibloc, tip S—23 A, cu cristal de NaI (Tl), de 2×2 inch. Semnalele detectorului au fost prelucrate de analizorul de amplitudine cu 400 canale, tip SA—40 B-Intertechnique. Pentru asigurarea unor condiții optime de măsurare a activităților relativ ridicate ale probelor s-a limitat domeniul energetic de înregistrare la intervalul de interes, care cuprinde foto-picul de $0,412 \text{ MeV}$ al ^{198}Au , reușind să se păstreze pe toată perioada măsurărilor o rezoluție bună a aparatului, datorită unui timp mort convenabil (sub 12%). S-a lucrat cu o lărgime de canal de 10 KeV , utilizând, atât pentru probe, cât și pentru etaloane, intervale de măsură de 20 minute, timp activ. Rezultatele măsurărilor au fost înscrise cu ajutorul mașinii de imprimat tip ADDO—X, prin intermediul blocului de comandă BK 20 I. Datele numerice au fost prelucrate prin metoda C o v e l l (prezentată în capitoul precedent).

IV. Rezultate și discuții

Determinările efectuate pe etaloane au indicat între ele o abatere maximă de 3%.

Corectitudinea determinării activității ^{198}Au pe fondul matricii activate a fost confirmată de paralelismul curbelor de dezintegrare, pentru probe



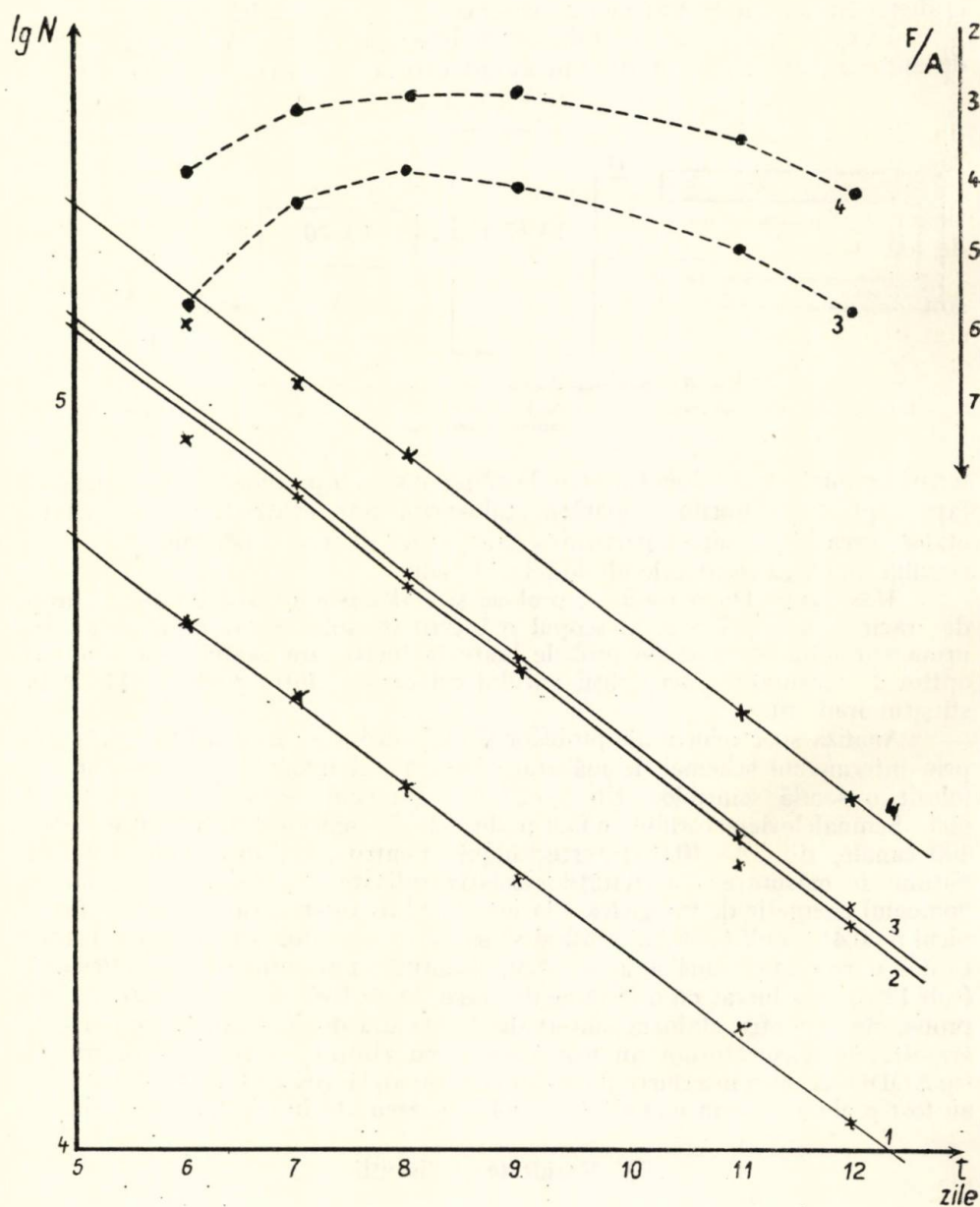


Fig 6.-Curbele de dezintegrare ale ^{198}Au (linie continuă) și variația raportului dintre fondul matricii (F) și activitatea ^{198}Au (A) (linie întreruptă):

1. etalon de $3,25\mu\text{g Au}$; 2.—etalon de $6,5\mu\text{g Au}$; 3.—proba nr. 5; 4—proba nr. 5+ $3,25\mu\text{gAu}$.

și etaloane, trasate cu valorile găsite în perioada optimă de măsurare (figura 6). Pentru diminuarea erorilor, am utilizat în calcule valorile ordonate la origine.

Au fost efectuate radioanalize pe probe de sulfuri complexe, provenind din diverse zăcămintele aurifere din țară. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 1.

Pentru verificarea metodei au fost iradiate și măsurate cîte două eșantioane din fiecare probă, unuia dintre ele adăugîndu-i-se o cantitate cunoscută de aur (3,25 μg).

Diferențele dintre cele două eșantioane, regăsite în urma analizelor sînt prezentate în același tabel. Asupra acestora a fost efectuat un studiu statistic, finalizat în determinarea erorii relative standard.

TABELUL Nr. 1

Nr. probei	Concentrația probei ppm	Concentrația probei cu adaos ppm	Diferența (adaosul) ppm	Abateri	Pătratele abaterilor
1	1,91	5,19	3,28	+0,03	0,0009
2	2,93	6,26	3,33	+0,08	0,0064
3	3,85	6,85	3,00	-0,25	0,0625
4	4,45	7,33	2,88	-0,37	0,1369
5	6,54	9,23	2,69	-0,56	0,3136
6	7,24	10,53	3,29	+0,04	0,0016
7	11,66	15,36	3,70	+0,45	0,2025
8	11,85	15,30	3,45	+0,20	0,0400

Abaterile au fost calculate față de valoarea riguros cunoscută a adaosului — 3,25 μg Au. Abaterea absolută standard, determinată din relația

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (13)$$

este de $\pm 0,33$ ppm, iar abaterea relativă standard — precizia metodei — are valoarea $\pm 10\%$.

Sensibilitatea metodei poate fi dedusă din condiția [13]:

$$N_{Au} \geq 3\sqrt{N_f} \quad (14)$$

N_{Au} fiind numărul de pulsuri datorat dezintegrării ^{198}Au , iar N_f numărul de pulsuri al fondului în domeniul energetic considerat. Introducînd vitezele de numărare K_{Au} și respectiv K_f , această condiție devine:

$$K_{Au} \geq 3\sqrt{\frac{K_f}{t_m}} \quad (15)$$

pentru timpul de măsurare t_m . Rezultă că limita de detecție poate fi îmbunătățită prin prelungirea duratei de măsurare. În condițiile de lucru descrise mai sus, apreciem că sensibilitatea metodei este de 0,5 ppm.

Datorită neomogenității distribuției aurului în probe (Ilica)*, o problemă care se pune cu deosebită acuitate la dozările de aur pe eșantioane mici (1 g) din probe relativ mari (50 g) este determinarea concentrației medii a aurului în probe. În cazul metodei noastre, aceasta se rezolvă prin analizarea mai multor eșantioane din aceeași probă. Efectuînd un studiu statistic pe mineralizațiile tipice zonei cercetate se stabilește numărul minim de eșantioane de analizat din fiecare probă pentru ca eroarea introdusă de neomogenitate să nu depășească valoarea dorită.

Avînd în vedere influența mare a activității ^{76}As asupra determinării radioactivității ^{198}Au , unui cercetător [9], care lucrează pe roci cu concentrații ridicate de arsen (pînă la 10%), recurg la reducerea prealabilă a cantității de arsen din probe, prin volatilizare, arzîndu-le în arc volatic. Acest procedeu a fost experimentat și în laboratoarele noastre**, neînregistrîndu-se însă nici o îmbunătățire sensibilă a dozărilor de aur în probele analizate, al căror conținut de arsen a fost estimat la mai puțin de 1%. Deoarece acumulările de sulfuri cu mispichel aurifer din țara noastră sînt foarte rare și nu constituie deocamdată obiectul unor exploatare, metoda de față este aplicabilă tuturor zăcămintelor auro-argentifere din România și în special celor corespunzătoare metalogenezei magmatismului neogen, unde arsenul, în general, nu depășește 1%.

În încheiere mulțumim conducerii Institutului Geologic pentru încrederea și sprijinul material acordat și tov. Șef de Secție V. Iosof pentru prețioasele îndumări și interesul deosebit manifestat față de această lucrare.

De asemenea, sîntem recunoscători tehnicianului T. Caramete pentru executarea în bune condițiuni a diferitelor operații din cadrul lucrării, precum și tehnicianului electronist C. Pecilă pentru asistența tehnică competentă.

15 — X — 1968

Institutul Geologic al Comitetului de Stat al Geologiei

BIBLIOGRAFIE

- 1 E. D. Goldberg și H. Brown: *Analyt. Chem.*, **22**, 308 (1950).
- 2 E. A. Vincent și A. A. Smales: *Geochim. Acta*, **9**, 154 (1956).
- 3 E. A. Vincent și J. H. Crocket: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **18**, 130 (1960).
- 4 A. R. De Grazia și L. Haskin: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 559 (1964).
- 5 P. A. Baedeker și W. D. Ehmann: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 329 (1965).
- 6 A. Chow și F. E. Beamish: *Talanta*, **14**, 219 (1967).
- 7 G. A. Perejoghin și I. P. Alimarin: *J. analit. himii*, **20**, 793 (1965).
- 8 D. A. Beardsley, G. B. Briscoe, J. Růžicka și M. Williams: *Talanta*, **12**, 829 (1965).
- 9 T. M. Dvuhbabnaia, E. M. Lobanov, I. A. Miranski, V. F. Pozicianniuk, D. G. Saifutdinova și A. A. Haidarov: *Zavodsk. Lab.*, **30**, 822 (1964).

* Ilica D. D.: *Considerațiuni critice asupra dozării aurului pe cale pirometalurgică* Simpozion de Chimie, București, 10 iunie 1967.

** Mulțumim pe această cale colectivului Laboratorului de Spectrografie al Institutului Geologic și în special, tov. cercetător principal Constanța Udrescu pentru efectuarea arderii în arc voltaic.

- 10 E. M. Lobanov, I. A. Miranski, V. F. Pozičianiuk, D. G. Saifutdinova și A. A. Haidarov: Sb. „Aktivaț, analiz. gorn. porod i dr. obiec-tov“, „Fan.“ Tașkent, 56 (1967).
- 11 A. A. Smales și L. R. Wager: *Methods in Geochemistry*, Interscience Publishers Inc. and Ltd, New York — London (1960).
- 12 D. F. Covell: *Analyt. Chem.*, 31 1785 (1959).
- 13 W. Schulze: *Z. Analyt. Chem.*, 221, 85 (1966).

МЕТОД ДЛЯ ДОЗИРОВАНИЯ ЗОЛОТА В ПОРОДАХ ПУТЕМ АКТИВАЦИИ НЕЙТРОНАМИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

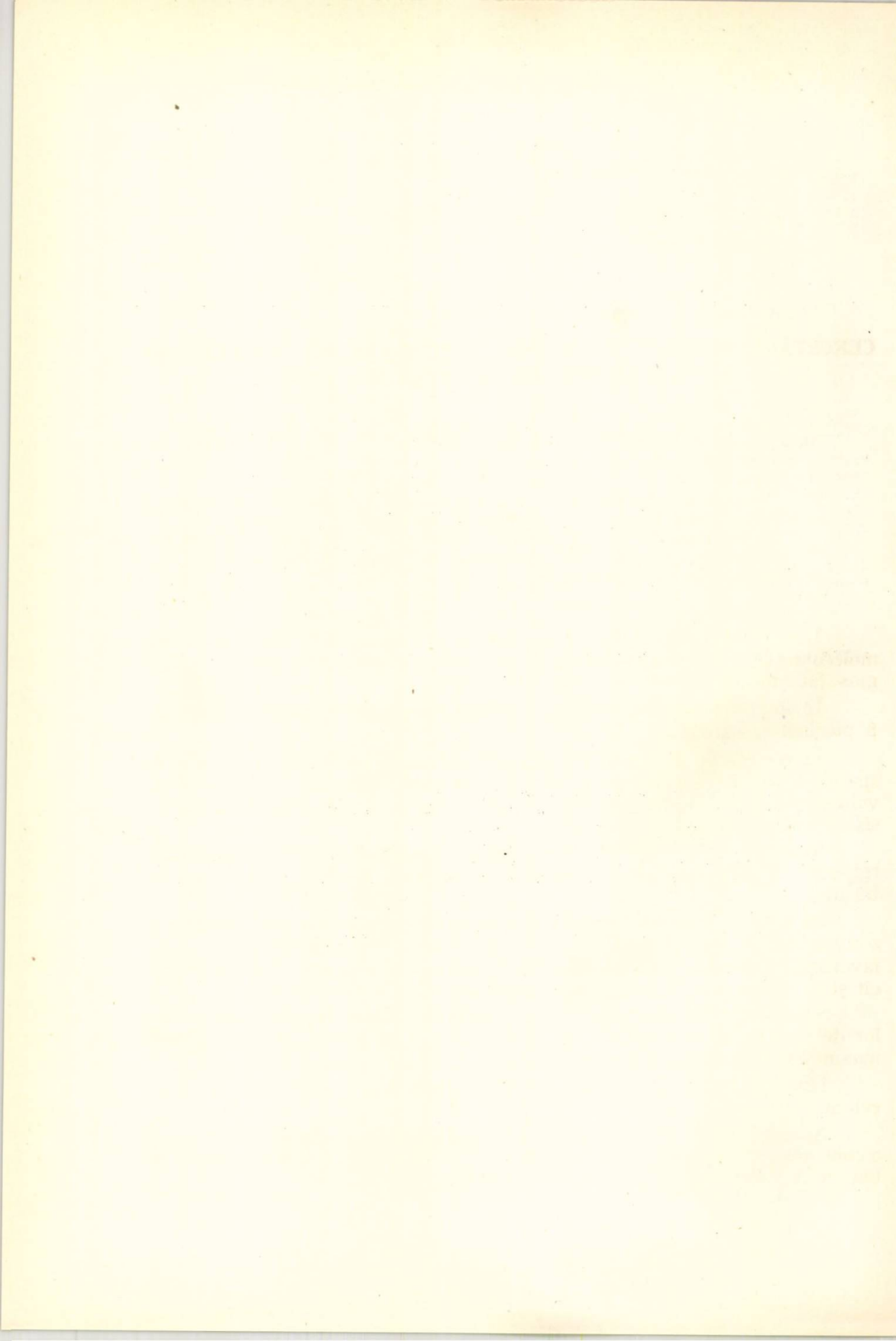
Представлен скоростный метод определения концентрации золота в рудах и породах путем активизации нейтронами. Дозирование производится радионуклидом ^{198}Au , образованным путем иррадиации естественного изотопа ^{197}Au нейтронным потоком $1 \times 10^{13} \text{ н/см}^2 \text{ сек.}$ продолжительностью 10 часов. Устраняется всякая химическая обработка, а активность ^{198}Au определяется на фоне индуцированной деятельности остальных элементов матрицы путем обработки, полученных на канальном анализаторе спектров γ по методу Ковелла.

Для определения точности были проведены дозировки золота на образцах с добавкой эталона. Метод имеет в настоящем точность $\pm 10\%$ и чувствительность 0,5 ppm, будучи рекомендован в особенности для определения золота в рудах и породах с содержанием $\text{As} \leq 1\%$.

METHOD FOR THE DETERMINATION OF GOLD IN ROCKS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

ABSTRACT

A rapid method for the determination of gold in ores and rocks by neutron activation analysis is described. The determination is executed with the radionuclide ^{198}Au obtained by the irradiation of the natural isotope ^{197}Au at a neutron flux of $1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec.}$ for 10 hours. Any chemical treatment is avoided, the activity of ^{198}Au being determined on the background produced by the induced activities of the other elements from the matrix by the study of the γ -spectres, obtained with a 400-channel analyzer, by the Covell's method. For the establishing of precision, there have been executed determinations of gold ratio on samples with standard addition. The method, at this stage, has a precision of $\pm 10\%$ and a sensitivity of 0.5 ppm; it is recommended particularly for the determination of gold in ores and rocks containing $\text{As} \leq 1\%$.



CERCETĂRI ASUPRA STRUCTURII COMBINAȚIILOR MOLECULARE DINTRE AMINE ȘI ACIZI

A. STRATULĂ-ANGELESCU și ELIESCU RUXANDRA

S-au studiat sistemele binare: acid alifatic-amină aromatică, în vederea punerii în evidență a naturii legăturii din combinațiile moleculare ce se formează.

S-au cercetat sistemele: β picolină cu acid formic, acetic, propionic și butiric.

Natura legăturii combinațiilor moleculare care se formează este determinată de caracterul celor două componente.

Într-o lucrare anterioară (1) s-a studiat natura legăturii din combinațiile moleculare ce se formează în sistemele piridină — acid gras și α picolină — acid gras (ac. formic, acetic, propionic și butiric).

În lucrarea de față publicăm rezultatele obținute în studiul sistemului β picolină — acid gras.

În cercetările efectuate am urmărit variația proprietăților ce depind de spațiul liber dintre molecule și anume: volumul molecular, contracția de volum, tensiunea superficială, indicele de refracție și refracția moleculară a sistemului menționat.

Reprezentările datelor experimentale care se referă la volumul molecular, respectiv la contracția de volum descresc în seria acizilor de la formic la butiric.

În ceea ce privește compoziția amestecului contracția este maximă în zona acidă; în această zonă din cauza efectului de disociere al acidului este favorizată formarea combinațiilor heteropolare. În regiunile bogate în acid cît și în cele bogate în amină sînt favorizate formele hemeopolare.

Studiile de viscozitate dovedesc o comportare analogă; maximele curbelor de viscozitate sînt situate tot în regiunea acidă a amestecului; valorile maximelor descresc pentru acizi în ordinea $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$, (fig. 2).

Din figură se observă că sistemul cu acid formic prezintă maximum cel mai pronunțat.

Aceasta comportare este determinată de faptul că acidul formic avînd o constantă de disociere mare prezintă o tendință accentuată de a forma combinațiuni moleculare, avînd caracter pronunțat heteropolar.

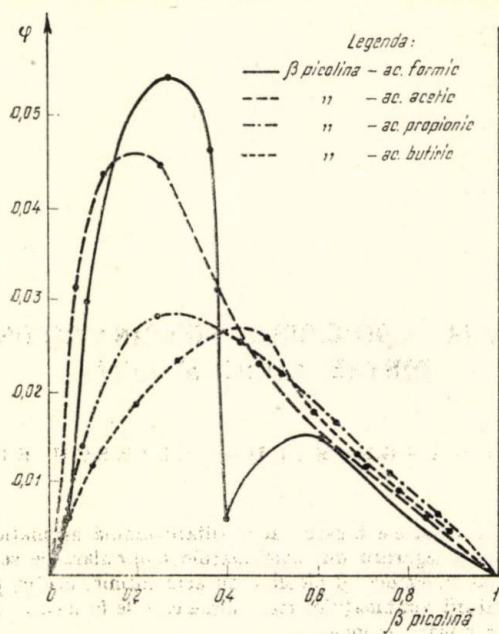


Fig. 1

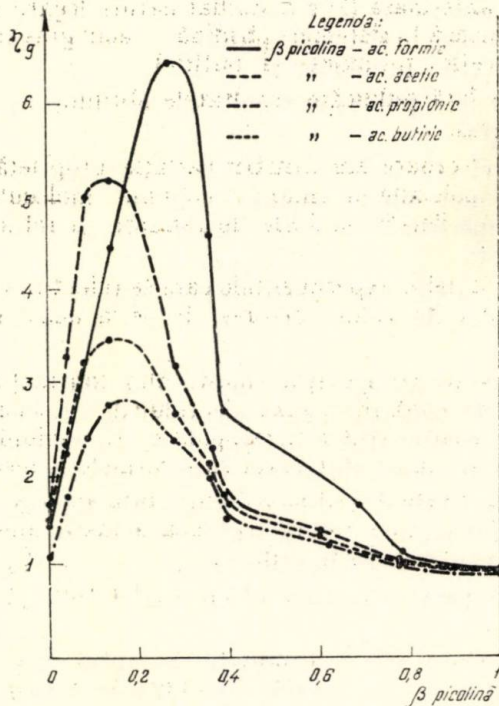


Fig. 2

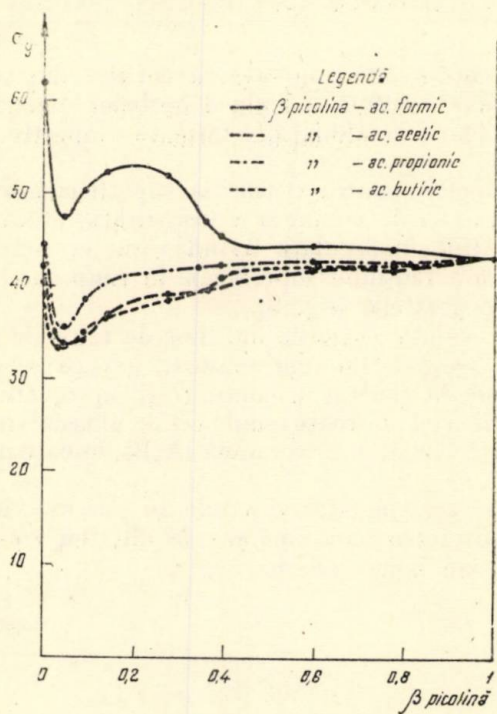


Fig. 3

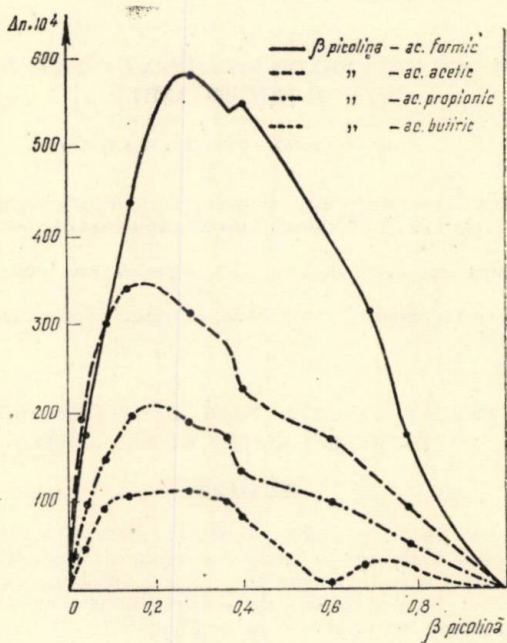


Fig. 4

Analizînd în continuare comportarea acizilor din seria homoloagă se constată o descreștere continuă și lentă a curbilor determinată de scăderea caracterului heteropolar a combinațiilor formate, respectiv de creșterea caracterului homeopolar.

Valorile maximelor, pentru tensiunea superficială scad în același sens ca și în cazul contracției de volum și a vîscozității, alura curbilor însă este deosebită; combinațiile moleculare avînd caracter accentuat heteropolar determină o creștere a tensiunii superficiale în timp ce combinațiile homeopolare scad valorile acesteia (fig. 3).

Curbele ce reprezintă abaterile indicilor de refracție (fig. 4) descresc în ordinea $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$. Din reprezentarea grafică se observă că poziția maximului se găsește în general la concentrații apropiate de amină ceea ce ne permite să apreciem că în toate combinațiile moleculare din sistemele studiate există un raport constant acid amină (A_nB), în care n este egal cel puțin cu 2.

În concluzie cercetările experimentale au pus în evidență formarea de combinații moleculare între β picolină și acizi alifatici, combinații de tip A_nB care pot fi hetero sau homeopolare.

Facultatea de chimie
Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. A. Strățulă-Angelescu și Anca Strutenschi — An. Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie XVII, 1,73 (1968)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР МЕЖДУ АМИНАМИ И КИСЛОТАМИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были изучены бинарные системы: маслянистая (алифатическая) кислота — ароматический амин в целях выявления связи между молекулярными соединениями, которые образуются.

Были исследованы системы: β пиколлин с муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислотами.

Природа связи молекулярных соединений, которые образуются, определена характером двух составляющих.

RECHERCHES CONCERNANT LA STRUCTURE DES COMBINAISONS MOLECULAIRE ENTRE LES ACIDES ET LES AMINES

RÉSUMÉ

Dans cette note on a étudié les systèmes binaires : acide aliphatique — amine aromatique pour mettre en evidence la nature de la liaison des combinaisons moleculaires qui se forment.

Il s'agit des systèmes dans les quelles pour l'amine aromatique on a étudié la β picoline et pour l'acide aliphatique : les acides formique, acetique, propionique et butirique.

La nature de la liaison des combinaisons moleculaire qui se forment est determinée par la nature de l'acide et de l'amine.

DERIVAȚI ALCHILAȚI ȘI CLORURAȚI AI FENOXAȚIINEI

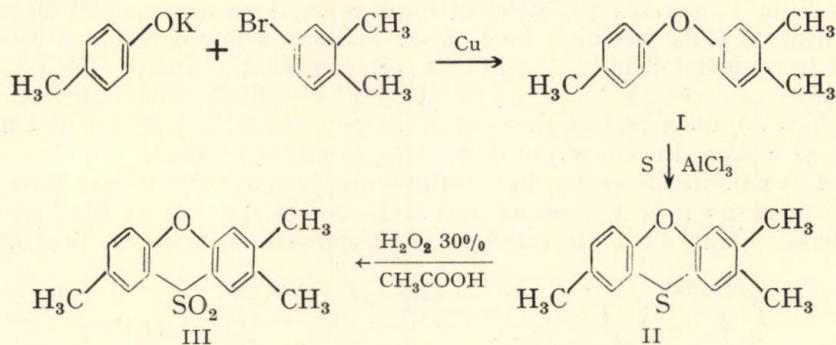
OVIDIU MAIOR și GHEORGHE NICOLAE

Prin extinderea reacției Ferrario, pornind de la 3, 4, 4'-trimetildifenileter se obține 2, 3, 8-trimetilfenoxatiina.

Se descrie sinteza 2-clor-8-etil-fenoxatiinei, acidului 2-clor-8-fenoxatiinil acetic și a unor derivați.

În continuarea unor lucrări referitoare la sinteza și proprietățile unor compuși halogenați ai fenoxatiinei și fenoxatiin 10,10—dioxidului (1,2) în această lucrare ne-am propus să aplicăm reacția Ferrario pe unii derivați alchilați și halogenați ai difenileterului în scopul obținerii de noi date referitoare la aplicabilitatea, respectiv limitarea acestei reacții.

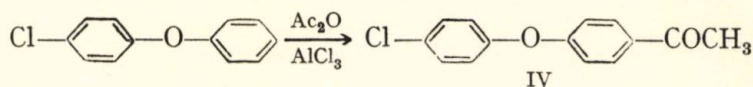
Pornind de la 3,4—dimetilbrombenzen și paracrezolat de potasiu în condițiile reacției Ullmann se obține 3, 4, 4'-trimetil-difenileterul (I) care printr-o reacție Ferrario a fost transformat în 2, 3, 8—trimetil—fenoxatiină (II)



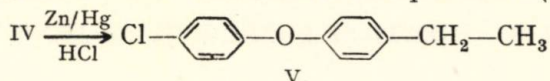
2, 3, 8—Trimetilfenoxatiina prin tratare cu H₂O₂ 30% în acid acetic glacial a fost transformată cu randament bun în 2, 3, 8—trimetilfenoxatiin—10, 10—dioxid (III).

În vederea sintetizării 2—clor—8—etil—fenoxatiinei respectiv 2—etil—fenoxatiinei s-a pus pentru început problema preparării 4—clor—4'—etil—difenileterului și a 4—etildifenileterului. Prima cale de sinteză a fost următoarea: s-a acetat cu anhidridă acetică în prezența clorurii de aluminiu anhidre

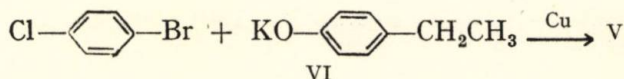
4—clor—difenileterul. Se obține cu un randament de 80—90% 4—clor—4'—acetildifenileterul (IV). Această substanță a mai fost obținută pe altă cale și cu un randament mai scăzut (46%) de către Marc Julia (3).



4—clor—4'—acetildifenileterul a fost supus reducerii Clemmensen obținându-se 4—clor—4'—etil—difenileterul corespunzător (V).



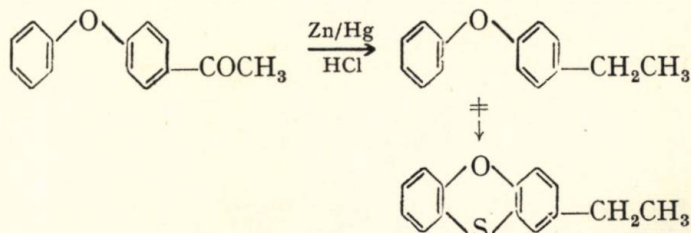
Compusul (V) a mai fost obținut de noi pe o a doua cale și anume printr-o sinteză Ullmann din paraclorobrombenzen și paraetilfenolat de potasiu (VI).



Pentru obținerea substanței intermediare (VI) am aplicat la început metoda preconizată de T. Zinke (4) însă deși am variat raportul între hidroxidul de potasiu și paraetilsulfonatul de sodiu, de asemenea temperatura la care s-a făcut topirea alcalină, nu am obținut paraetilfenolul de puritatea dorită așa cum susține autorul, fapt pentru care am sintetizat acest compus prin reducere Clemmensen a paraoxiacetofenonei (5).

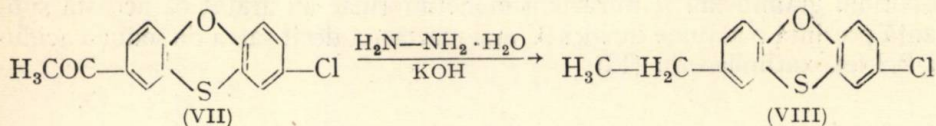
Încercarea de a efectua închiderea de ciclu prin reacția Ferrario pe 4—clor—4'—etildifeniliter nu a reușit. Din reacție se degajează hidrogen sulfurat însă probabil au loc cu preponderență-sub influența clorurii de aluminiu și a sulfului — alte reacții, astfel că după prelucrarea amestecului de reacție nu am putut izola produsul dorit. Acest insucces a fost oarecum neașteptat, având în vedere faptul că Tomita (6) comunică obținerea 2,8—dietilfenoxatiinei prin reacție Ferrario asupra 4,4'—dietil—difenileterului. Menționăm că am încercat închiderea de ciclu și cu paraetildifenileter însă nu am reușit să izolăm din amestecul de reacție 2—etilfenoxatiina.

4—Etildifenileterul a fost obținut din paraacetildifenileter prin reducere Clemmensen. Această substanță a fost descrisă în literatură dar reducerea cetonei a fost efectuată prin hidrogenare catalitică sub presiune (7).

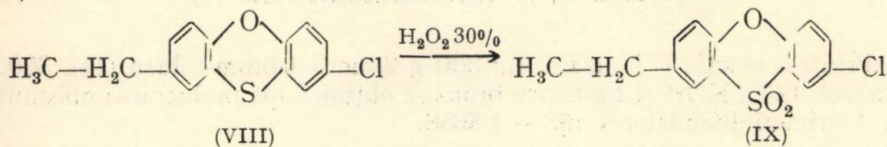


Datorită faptului că nu s-a reușit închiderea de ciclu prin reacția Ferrario în cazul 4 clor-4'etildifenileterului (V) am preparat 2-clor-8-etilfeno-

xatiina (VIII) pe o altă cale, și anume prin reducerea 2-clor-8-acetilfenoxatiinei (VII) cu hidrat de hidrazină și KOH în dietilenglicol:



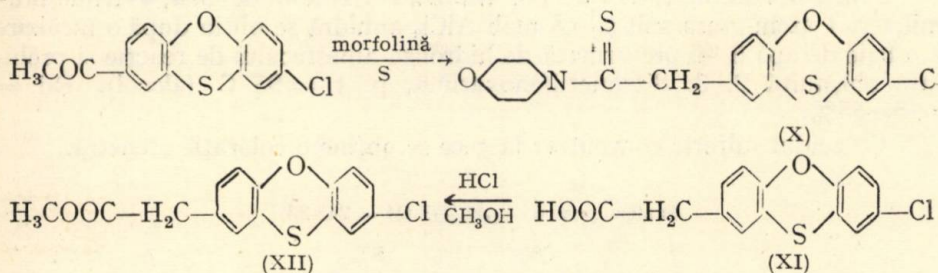
2-Clor-8-etilfenoxatiina prin tratare cu apă oxigenată în acid acetic glacial se transformă cu randament bun în 2-clor-8-etilfenoxatiin-10, 10-dioxid (IX):



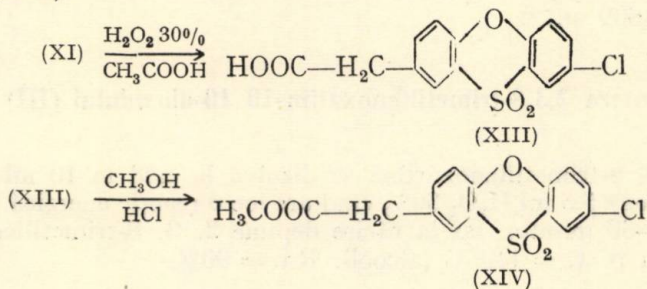
2-Clor-8-acetilfenoxatiina a fost obținută prin acetilarea 2-clorfenoxatiinei cu clorură de acetyl și AlCl_3 , conform datelor din literatură (8).

Încercând acetilarea 2-clorfenoxatiinei în clorură de metilen și TiCl_4 catalizator, randamentele reacției au fost apropiate de cele obținute după metoda (8).

Efectuarea reacției Willgerodt-Kindler (9) pe 2-clor-8-acetilfenoxatiină, a condus la tiomorfolida (X) care prin hidroliză a dat acidul 2(clor-8-fenoxatiinil acetic (XI), iar cu metanol și acid clorhidric a fost transformat în esterul corespunzător (XII):



Prin oxidarea acidului (XI) cu H_2O_2 30% în acid acetic glacial se obține acidul 2-clor-8-fenoxatiinil 10,10-dioxid acetic (XIII), care a fost transformat în esterul (XIV):



Încercările preliminare asupra activității fungicide „in vitro” a sării de sodiu a acidului 2-clor-8-fenoxatiinil-acetic, pe *Aspergillus niger*, *Helminthosporium gramineum* și *Fuzarium monofiliformae* au arătat că această substanță prezintă o acțiune fungicidă mai marcantă decât sarea de sodiu a acidului 2,8-fenoxatiinilacetic (12).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea 3,4,4'-trimetildifenileterului (I)

Printr-o reacție Ullman din 300 g 2-metil-4-brom-toluen (11), 300 g paracrezol, 120 g KOH și 1 g cupru bronz se obține după prelucrarea obișnuită 3, 4, 4'-trimetildifenileterul $n_D^{25} = 1,5656$.

Analiza pentru: $C_{15}H_{16}O$ (M = 212,27)

	C%	H%
Calculat:	84,86	7,59
Găsit:	84,40	7,50

Sinteza 2,3,8-trimetilfenoxatiinei (II)

Printr-o reacție Ferrario, utilizând 1,1-moli de 3, 4, 4'-trimetildifenileter, 1 atcm-gram sulf și 0,5 moli $AlCl_3$ anhidră se obțin după o încălzire pe o baie de apă 5—6 ore urmată de hidroliza amestecului de reacție și prelucrare obișnuită 2, 3, 8-trimetilfenoxatiina, p. t. = $95^\circ C$ (alcool). Rd. = 45—55%.

Cu acidul sulfuric concentrat la rece se obține o colorație albastră.

Analiza pentru: $C_{15}H_{14}OS$ (M = 242,33)

	C%	H%	S%
Calculat:	74,34	5,82	13,20
Găsit:	74,10	5,70	13,10

Spectrul I. R. (KBr) γ 2CH 820 cm^{-1} $\nu C-O-C$ 1235 cm^{-1} $\nu C=C$ 1390 cm^{-1} ; 1450; 1490; 1600 cm^{-1} .

Sinteza 2,3,8-trimetilfenoxatiin-10 10-dioxidului (III)

2 g 2, 3, 8-trimetilfenoxatiină se dizolvă la cald în 10 ml acid acetic glacial, se adaugă 5,5 ml H_2O_2 30% când are loc o reacție energetică. Se menține încălzirea 40—60 minute, iar la răcire depune 2, 3, 8-trimetilfenoxatiin-10, 10-dioxidul cu p. t. = $149^\circ C$ (alcool). Rd. = 90%.

Cu acidul sulfuric concentrat acest compus nu dă colorație.

Analiza pentru: $C_{15}H_{14}C_3S$ ($M = 274,32$)

	C%	H%	S%
Calculat :	65,67	5,14	11,68
Găsit :	65,80	5,30	11,38

Spectrul I. R. (KBr) γ 2CH 830 cm^{-1} ; ν C—O—C = 1240 cm^{-1} ; ν C=C = 1400 ; 1460 ; 1490 ; 1610 cm^{-1} δ SO₂ = 520 ; 570 cm^{-1} ν _SSO₂ 1145 ; 1170 cm^{-1} ; ν _{as}SO₂ = 1270 ; 1300 cm^{-1} .

Obținerea paraclordifenileterului

Într-un balon de 2 l prevăzut cu refrigerent descendent se introduc 320 g fenol și 85 g KOH. După îndepărtarea a aproximativ 35 ml emulsie apă + fenol se introduc 220 g p-diclorbenzen topit și 0,5 g cupru bronz. Se înlocuiește refrigerentul descendent cu unul ascendent și se refluxează pe sită în continuare 8 ore. Amestecul de reacție este apoi antrenat cu vaporii de apă pentru îndepărtarea paradiclorbenzenului nereacționat.

Uleiul rezidual (100 ml) se usucă pe clorură de calciu și se distilă fracționat în vid. Se reține paraclordifenileterul la $120\text{--}122^\circ\text{C}/3\text{--}4\text{ Torr}$. Rd. 65 g; $n_D^{20} = 1,5880$, iar din fracțiunea $146\text{--}200^\circ\text{C}/3\text{--}4\text{ Torr}$ care se prinde în masă la răcire, prin recristalizare din alcool se obțin 20 g p-difenoxibenzen care nu a dat depresiune a punctului de topire mixt cu aceeași substanță preparată din p-dibrombenzen sau p-clorobrombenzen și fenolat de potasiu (10).

Prepararea 2-clor-fenoxatiinei

Se respectă raportul molar indicat de Suter (10) însă temperatura în baia marină este indicat să se mențină între $60\text{--}80^\circ\text{C}$ pentru a obține un randament mai bun și un produs pur. P. t. = 89°C (etanol).

Sinteza 2-clor-8-acetil-fenoxatiinei (VII)

20 g 2-clor-fenoxatiină se dizolvă în 70 ml CH_2Cl_2 într-un balon cu trei gâturi prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare se adaugă 12 ml TiCl_4 .

Timp de 20 minute se picură 7 ml CH_3COCl și apoi se refluxează 3 ore. După hidroliza amestecului de reacție și prelucrare obișnuită se obțin 5 g (VII) cu p. t. = $126\text{--}127^\circ\text{C}$ după trei recristalizări din etanol. Produsul nu a dat depresiune la p. t. mixt efectuat cu 2-clor-8-acetilfenoxatiina obținută din 2-clor-fenoxatiină, clorură de acetil și clorură de aluminiu (2).

Analiza pentru: $C_{14}H_9O_2\text{SCl}$ ($M = 276,74$)

	S%
Calculat :	11,58
Găsi	11,25

Sinteza 2-clor-8-etil-fenoxatiinei (VIII)

Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 4 g 2-clor-8-acetil-fenoxatiină, 30 ml dietilenglicol, 2 g KOH, și 1,5 g hidrat de hidrazină 98%. Se încălzește sub reflux slab. La început, totul trece în soluție apoi hidrazona respectivă se separă sub formă de precipitat galben deschis care în continuarea încălzirii începe să se descompună cu degajare de azot și după aproximativ 2 ore se obține o soluție omogenă. Amestecul este turnat în apă obținându-se o emulsie care se lasă pînă a doua zi. Se filtrează la trompă cristalele aproape albe și se spală cu apă. Rd. = 1,6 g. După recristalizare din etanol se obține 2-clor-8-etilfenoxatiina sub formă de cristale alb-gălbui cu p. t. = 70—71° C (aproximativ 1 g)

Cu acidul sulfuric concentrat dă o colorație albastră.

Analiza pentru: $C_{14}H_{11}OSCl$ (M = 262,76)

	C%	H%	S%	Cl%
Calculat:	63,99	4,21	12,20	13,49
Găsit:	64,25	4,31	12,46	13,12

Sinteza 2-clor-8-etilfenoxatiin-10, 10-dioxidului (IX)

Se refluxează o oră, un amestec de 0,3 g 2-clor-8-etil-fenoxatiină, 1,5 ml acid acetic glacial și 0,7 ml apă oxigenată 30%. Cristalele lucioase precipitate se filtrează, se spală cu apă, se recristalizează din etanol. Rd. = 0,3 g. P. t. = 127 — 128° C. Cu acidul sulfuric concentrat este aproape incoloră.

Analiza pentru: $C_{14}H_{11}O_3SCl$ (M = 294,75)

	C%	H%	S%	Cl%
Calculat:	57,04	3,76	10,38	12,02
Găsit:	57,48	4,01	10,02	11,86

Obținerea 4-clor-4'-acetil-difenileterului (IV)

Din 205 g p-clordifenileter dizolvate în 400 ml CS_2 , 300 g $AlCl_3$ anhidră și 10 ml Ac_2O în condițiile reacției F r i e d e l - C r a f t s se obține după prelucrare obișnuită 210 g produs brut (p. t. = 60—61° C). Recristalizarea din etanol conduce la cristale alb-sidefii cu p. t. = 62—63° C, în concordanță cu literatura (3) care indică pentru același produs obținut din 4-bromacetofenonă și fenolat de potasiu un p. t. = 63—64° C.

Sinteza 4-clor-4'-etildifenileterului (V)

Metoda A. Se refluxează 5 ore un amestec de 100 g 4-clor-4'-acetildifenileter, 12 g zinc amalgamat și 600 ml acid clorhidric (500 ml acid clorhidric concentrat + 100 ml apă).

Se extrage în benzen stratul uleios obținut în urma reducerii; se spală cu NaOH diluat, apă și se usucă pe clorură de calciu. Se distilă în vid. Se reține fracțiunea 145—146° C/4 Torr. La răcire cu gheață se depun cristale sidefii, care după recristalizare din etanol prezintă un p. t. 30—31° C Rd. 30%.

Analiza pentru: $C_{14}H_{13}OCl$ ($M = 232,71$)

Cl%

Calculat: 15,23

Găsit: 14,85

Metoda B. După îndepărtarea prin distilare a cantității teoretice de apă ce rezultă din 60 g p-etilfenol și 18 g KOH se adaugă 57 g p-clorbrombenzen și 0,1 g cupru bronz. Se încălzește la 180—200° C timp de 3 ore. Se prelucurează obișnuit. Se obține final 4-clor-4'-etildifenileterul cu un randament de 35%.

O încercare de ciclizare efectuată pe 20 g 4-clor-4'-etildifenileter, 3 g sulf și 6 g $AlCl_3$ se colorează la încălzire în roșu-brun și se degajă H_2S . După prelucrarea obișnuită nu se obține derivatul fenoxatiinic așteptat.

Prepararea p-etilsulfonatului de sodiu

Se lucrează cu etilbenzen distilat pe sodiu cu o coloană eficace pe interval de 1° C (p. f. 136° C). Se obține cu 90% randament sarea de sodiu a acidului sulfonic așteptat, sub formă de cristale alb-sidefii.

Prepararea paraetilfenolului (4, 5) (VI)

Metoda A (4) S-au făcut într-un creuzet de nichel diverse încercări de topitură alcalină. Rezultatele cele mai bune s-au obținut adăugând la 150 g KOH și 60 g NaOH în porțiuni și la o temperatură a amestecului de reacție cuprinsă 230—280° C, 125 g p-etilsulfonat de sodiu.

Prelucrarea amestecului de reacție conduce la un p-etilfenol care deși s-a distilat repetat, prezintă un p. t. = 41—42° C fapt care s-a încercat sin-teza prin metoda B.

Metoda B (5). Se reduce C l e m m e n s e n p-hidroxiacetofenona când se obține cu un randament de 60% p-etilfenolul (p. t. 45° C).

Prepararea p-acetildifenileterului (15, 16)

Se obține p-acetildifenileterul cu un randament de 80% efectuând reacția F r i e d e l - C r a f t s în mediu de CS_2 . P. t. = 50° C.

Obținerea p-etildifenileterului

100 g p-acetildifenileter, 200 g zinc amalgamat și 600 ml acid clorhidric (500 ml acid clorhidric concentrat + 100 ml apă), după o încălzire de 8 ore

și prelucrare obișnuită conduce la 53 g p-etildifenileter, $n_D^{20} = 1,5670$, literatură (7) indică $n_D^{20} = 1,5658$.

O încercare de ciclizare (53 g de paraetildifenileter, 7 g sulf și 15 g $AlCl_3$) conduce după prelucrare la un ulei galben-verzui cu $n_D^{19} = 1,6185$ (literatură (2) indică pentru 2-etilfenoxatiină $n_D^{24} = 1,6368$, obținută prin reducerea 2-acetilfenoxatiinei și (17) indică $n_D^{23} = 1,6548$), care dă colorație albastră cu acidul sulfuric concentrat, dar din care nu s-a putut izola un produs pur.

Sinteza tiomorfolidei acidului 2-clor-8-fenoxatiinilacetic (2) (X)

1,4 g 2-clor-8-acetilfenoxatiină, 1,5 ml morfolină, și 0,24 g sulf se refluxează slab timp de 12 ore. Amestecul este turnat în metanol. Cristalele obținute prezintă un p. t. 165—166° C Rd. 70%.

Analiza pentru: $C_{18}H_{16}O_2S_2NCl$ ($M = 377,91$)

	N%
Calculat:	3,70
Găsit:	3,53

Sinteza acidului 2-clor-8-fenoxatiinil acetic (2) (XI)

9 g de tiomorfolidă a acidului 2-clor-8-fenoxatiinil acetic se hidrolizează într-un amestec de 25 ml acid acetic glacial 4ml H_2SO_4 concentrat, 6 ml apă. După prelucrare obișnuită se obține acidul 2-clor-8-fenoxatiinilacetic sub formă de pulbere aproape albă p. t = 189—190° C (acid acetic 50%). Rd. 40%.

Analiza pentru: $C_{14}H_9O_3SCl$ ($M = 292,74$)

	C%	H%	S%
Calculat:	57,44	3,09	10,95
Găsit:	57,80	3,00	10,82

Spectrul I. R. (KBr) $\gamma 2CH$ 820 cm^{-1} ; $\nu C-O-C = 1250$ cm^{-1} ; $\nu C = C$ 1390; 1430; 1480; 1590 cm^{-1} ; $\nu C = O$ 1730 cm^{-1} ; $OH = 2900 - 3200$; 3480 (largi) cm^{-1} .

Sinteza acidului 2-clor-8-fenoxatiinil-10, 10 dioxid acetic (XIII)

1 g de acid 2-clor-8-fenoxatiinilacetic, 5 ml acid acetic glacial și 3 ml H_2O_2 30% se refluxează 2 ore pe sită. Amestecul de reacție se răcește apoi cu gheață; se filtrează. Rd. = 70%. După o recristalizare din acid acetic se obține produsul pur de culoare albă, cristalin, p. t. 228—229° C.

Analiza pentru: $C_{14}H_9O_5SCl$ ($M = 324,73$)

	S%
Calculat:	9,87
Găsit:	9,81

Spectrul IR (KBr) γ 2CH = 830 cm^{-1} ; ν C-O-C = 1240 cm^{-1} ν C=C = 1390; 1440; 1500; 1590; 1610 cm^{-1} ; ν C=O = 1730, cm^{-1} , ν OH = 2900—3200; 3450 (largi) cm^{-1} δ SO₂ = 565; 580 cm^{-1} ; ν _sSO₂ 1150; 1170 cm^{-1} ν _{as}SO₂ 1280; 1300 cm^{-1} .

Sinteza esterului metilic al acidului 2-clor-8-fenoxatiinil-10, 10-dioxid acetic (XIV)

0,2 g acid 2-clor-8 fenoxatiinil-10, 10-dioxid acetic se dizolvă în 20 ml alcool — etilic absolut prin care se barbotează un curent de HCl gazos timp de 3 ore. După evaporarea alcoolului metilic se obțin cristale de ester care se spală cu bicarbonat pentru îndepărtarea acidului nereacționat. După recristalizare din alcool metilic absolut se obțin 0, 120 g ester cu p.t. 149°C.

Analiza pentru: C₁₅H₁₁O₅SCl (M = 338,76)

	S%
Calculat:	9,46
Găsit	9,40

Spectrul IR(KBr) γ 2CH = 825 cm^{-1} ; ν C—O—C 1245 cm^{-1} ν C=C 1390; 1430; 1495; 1590; 1610 cm^{-1} ν C=O 1745 cm^{-1} δ SO₂ 555; 565 cm^{-1} ; ν _sSO₂ 1150; 1175 cm^{-1} ; ν _{as}SO₂ 1270; 1300 cm^{-1} .

Sinteza esterului metilic al acidului 2-clor-8-fenoxatiinil acetic (XII)

Lucrînd ca mai sus, din 1 g de acid 2-clor-8-fenoxatiinilacetic se obțin 0,7 g ester cu p.t. 89°C.

Analiza pentru: C₁₅H₁₁O₃SCl (M = 306,76)

	S%
Calculat:	10,45
Găsit:	10,21

Spectrul IR(KBr) γ 2CH 815 cm^{-1} ν C—O—C 1240 cm^{-1} ν C=C 1385; 1420; 1440; 1475; 1580 cm^{-1} ; ν C=O 1750 cm^{-1} .

BIBLIOGRAFIE

1. O. Maior, G. Nicolae: Analele Universității București, Seria Științele Naturii Chimie, XV, 91 (1966)
2. O. Maior: Teză de doctorat, Univ. București, (1965)
3. J. Marc: Bull. Soc. Chim. France, 644 (1953)
4. T. Zinke: Ann. 322, 187 (1902)
5. E. Clemmensen: Ber. dtsh. Chem. Ges., XLVII 53 (1914)
6. M. Tomita: J. Pharm. Soc. Japan, 58, 510 (1938)
7. R. L. Frank, C. E. Adams, R. E. Allen, R. Garden, P. W. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1365 (1946)
8. G. Vasiliu, O. Maior: Analele Universității București, Seria Științele Naturii, Chimie, XIV, 95 (1965)

9. J. F. Nobis, H. I. Blardinelli, D. J. Blaney: J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3384 (1953)
10. C. M. Suter, F. O. Green: J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2578 (1937)
11. Org. Synth., Coll. Vol. 26—32 (trad. în l. rusă) Moscova, Izd. I. L., 93 (1953)
12. G. Vasiliu, I. Baciuc, O. Maior: Analele Univ. București, Seria Științele Naturii, Chimie, **XIII**, 85 (1964)
13. A. H. Blatt: Org. Reactions, **I**, 347 (1942)
14. A. Vogel: Practical Organic Chemistry, Longmans, London, pag. 602 (1961)
15. H. Kipper: Ber. dtsch. chem. Ges., **38**, 2490 (1905)
16. G. S. Kolesnikov: Sintez vinilnih proizvodnih Izd. A. N. SSSR. Moscova, pag. 93 (1960)
17. E. Lescot: NG. PH. BUU-HOI, N. D. XUONG, J. Chem. Soc., 2408 (1956)

АЛКИЛЬНЫЕ И ХЛОРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

2, 3, 8 триметил феноксатин получается развитием реакции Феррарио исходя из 3, 4, 4' триметила дифенил эфира.

Описывается синтез 8 — хлор — 2 этилфеноксатин новой кислоты 2 — хлор — 8 — феноксатиновокислотных других производных.

ALKYL-AND CHLORPHENOXATHIIN DERIVATIVES

ABSTRACT

Starting from 3, 4, 4'-trimethyldiphenyl ether, by the extension of the Ferrario reaction, 2, 3, 8-trimethylphenoxathiine was obtained.

The synthesis of 2-Chlor-8-Ethyl-phenoxathiine; 2-Chlor-8-phenoxathiinyl acetic Acid and some derivatives was also described.

CONFERINȚA REPUBLICANĂ DE CHIMIE FIZICĂ GENERALĂ ȘI APLICATĂ

V. E. SAHINI

Între 2—5 septembrie 1968, s-au desfășurat la București lucrările Conferinței Republicane de Chimie Fizică Generală și Aplicată, prima manifestare de acest fel în țara noastră, organizată de Academia R. S. România prin Centrul de Chimie Fizică, cu sprijinul Ministerelor Învățământului, Industriei Chimice, Petrolului și Industriei Metalurgice.

Au participat la lucrările conferinței 500 de specialiști, din care 61 străini (din Anglia, Bulgaria, Cehoslovacia, Franța, Italia, Jugoslavia, R.D. Germană, R.F. Germană, Polonia, Spania, Norvegia, S.U.A., U.R.S.S., Ungaria).

Lucrările conferinței s-au desfășurat în cadrul a șapte secții, cele 301 contribuții științifice prezentate fiind grupate după cum urmează:

— *Secția I.* — Legătură chimică, structură moleculară, reactivitate chimică.

— *Secția II a.* — Cinetica stărilor materiei, fenomene de transport, cinetică chimică, fotochimie, radiochimie.

— *Secția II b.* — Cinetică eterogenă, chemosorbție și cataliză.

— *Secția III.* — Termodinamică chimică, termochimie, termodinamică statică, termodinamica proceselor metalurgice.

— *Secția IV.* — Electrochimie, soluții de electroliți, procese de electrod, coroziune.

— *Secția V.* — Inginerie chimică.

— *Secția VI.* — Analize fizico-chimice.

Programul conferinței a cuprins și o parte socială (cocktail, gală de filme, spectacol artistic, banchet) și un program pentru soțiile participanților străini.

Lucrările conferinței au început printr-o ședință plenară în dimineața zilei de 2 septembrie 1968, cu care ocazie au fost adresate participanților la conferință saluturi din partea conducătorilor instituțiilor organizatoare și a comitetului conferinței.

În cadrul ședințelor de secție au fost prezentate, pe lângă comunicările care consemnau rezultatele unor cercetări recente, unele conferințe de ansamblu.

Astfel în *Secția II a*, au fost prezentate conferințele: — Difuzie și migrație ionică în soluțiile apoase de electroliți (prof. M. Ch e m l a, Facultate de Științe a Universității din Paris); Cinetica și mecanismul descompunerii oxalaților complecși ai unor metale de tranziție în soluții apoase (conf T. O n c e s c u, Universitatea București); — Proprietăți de transport ale fluorurilor topite (N. Ö y e, Universitatea din Trondheim, Norvegia); — Electromigrarea izotopilor în metale și săruri (Dr.A. K l e m m, Institutul Max Planck Mainz, RFG); — Fotoliza n-butanului în ultraviolettul de vid la temperatură ridicată (J. Mc. N e s b y, Biroul Național de Standarde, S.U.A.); — Simularea proceselor fizice și chimice în chemosferă (Prof. W. G r o t h, Universitatea din Bonn, RFG); — Teoria electronului hidratat în radioliza apei și a soluțiilor apoase (lector J. Păun, Universitatea București); — Influența radiațiilor asupra unor procese fizico-chimice (Acad. V.I. S p i ț î n, Institutul de Chimie fizică din Moscova);

În *Secția II b*, au fost prezentate conferințele: — Reacțiile gaz solid la temperaturi ridicate (prof. D. C i s m a r u, Centrul de Chimie Fizică, București); Influența dispersiei și a porozității asupra proprietăților de adsorbție și catalitice ale corpului solid (prof. B l i z n a k o v, Universitatea din Sofia); Izomerizarea n-butenelor catalizată de rășini schimbătoare de ioni (Acad. G. S c h a y, Universitatea din Budapesta); — Capacitatea de transfer electronică a suprafeței și activitatea unor catalizatori în reacții de chimizare a hidrocarburilor (prof. I. V. N i c o l e s c u, Centrul de Chimie Fizică, București).

În *Secția III* s-au prezentat conferințele: — Energetica hidrocarburilor aromatice policondensate (prof. E.F. W e s t r u m, Universitatea din Michigan, USA); — Modelul potențialului mediu (prof. R. V î l c u, Centrul de Chimie Fizică); — Proprietățile fizico-chimice de exces la amestecuri de lichide ionice (conf. S. S t e r n b e r g, Centrul de Chimie Fizică, București);

În *Secția IV-a* au fost prezentate următoarele conferințe: — Elemente termogalvanice cu săruri topite individuale (prof. B. F. M a r k o v, Institutul de chimie Anorganică din Kiev, URSS); — Rezultate recente în problema reactivității electro-chimice a oxidului de mangan (prof. J. P. B r e n e t, Universitatea din Strassburg, Franța); Coeficienții de activitate a speciilor ionice individuale (prof. G. M i l a z z o, Institutul Superior de Medicină din Roma, Italia); — Asupra câtorva probleme ale electrocristalizării metalelor (prof. R.A. K a i ș e v, Institutul de Chimie Fizică din Sofia);

În *Secția V-a*, s-au prezentat conferințele; — Intensificarea proceselor de transfer, (prof. E. B r a t u, Institutul Politehnic Gheorghe Gheorghiu-Dej, București); — Cercetarea și prelucrarea proceselor intensive de rectificare (prof. N. M. J a v o r o n k o v, Institutul de Chimie Generală din Moscova); — Modele fizice și matematice pentru analiza proceselor din ingineria chimică (conf. E. R u c k e n s t e i n, Institutul Politehnic Gh. Gheorghiu-Dej, București); — Pluralitatea de concepții și tendințe în domeniul ingineriei chimice (Dr. I. M o l d o v a n, ICECHIM);

În secția VI au fost prezentate conferințele : —Utilizarea chelaților în analiza fizico-chimică (Acad. C. D r ă g u l e s c u, Institutul Politehnic Gh. Gheorghiu-Dej, București); — Polarografia în sărurile topite (prof. I. K. D e l i m a r s k i, Institutul de Chimie din Kiev); —Aplicațiile neanaltice ale cromatografiei de gaze (ing. S. T r e s t i a n u, Universitatea B u c u r e ș t i).

Cu ocazia conferinței în hall-ul Facultății de Drept unde s-au desfășurat lucrările a fost organizată o expoziție de cărți tehnice, iar câteva firme străine constructoare de aparatură de cercetare în domeniul chimiei fizice (SETA-RAM, SEFRAM, PYE, UNICAM) au prezentat prospecte și prin reprezentanții lor au dat informații. De asemenea acești reprezentanți au expus conferințe în legătură cu problemele actuale ale construcției de aparate: automatizarea în cromatografia de gaze, analitică și preparativă (C. W a r i n g, W. G. P y e, Cambridge, Anglia); analiza automată prin cromatografie —spectrometrie în infraroșu-spectrometrie de masă (A. P e n d r y, U N I C A M, Cambridge, Anglia).

Lucrările conferinței s-au încheiat printr-o ședință plenară în după amiaza zilei de joi, 5 septembrie 1968, cu care ocazie tov. Acad. prof. I. G. M u r g u l e s c u a prezentat referatul „Pregătirea și specializarea cadrelor didactice superioare și a cercetătorilor în domeniul chimiei fizice“, urmat de numeroase și interesante discuții la care au luat cuvântul participanți din țară și de peste hotare.

Conferința Republicană de Chimie Fizică generală și aplicată a oferit o imagine cuprinzătoare a formelor multiple și variate de activitate desfășurate în domeniul chimiei fizice și a ramurilor cu care aceasta intervine în industrie, agricultură , apărarea sănătății etc.

A avut loc cu acest prilej un valoros schimb de idei și experiență în aspectele puternic diversificate ale cercetării și aplicațiilor în domeniul chimiei fizice sub aspect, atât experimental cât și teoretic. De asemenea, conferința a făcut bilanțul realizărilor primilor cinci ani de activitate ai Centrului de Chimie Fizică al Academiei R.S. România.

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

CHIMIE

ANUL XVIII — Nr. 2 — 1969

CHIMIE

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil: Prof. dr. docent *Petre Spacu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România

Membri: Acad. prof. *Ilie C. Murgulescu*; prof. dr. *Alexe Popescu*; prof. dr. docent *Ion V. Nicolescu*; prof. dr. docent *Grigore Popa*; prof. dr. *N. Bărbulescu*

Secretar: Conf. dr. *Constanța Gheorghiu*

REDACȚIA
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
B-dul Gh. Gheorghiu-Dej nr. 64
Telefon 16.01.87/5

S U M A R

	Pag.
GR. POPA, V. CROITORU și D. PETREA: Studiul spectrofotometric al reacției de culoare dintre Pd(II) și reactivul organic cromocitromina BH	9
I. V. NICOLESCU, N. CIOC, CHRISTINA PASCU și I. Săndulescu: Sedimentarea particulelor de Al_2O_3 catalitic activă și Al_2O_3 -ZrO ₂ în raport cu tratamentul termic	19
D. NEGOIU, C. PANAIT și D. PANTAZI: Studiul combinațiilor complexe ale Cu prin metoda spectrofotometrică. Sistemul Cu (II) — Acidul 1—2 dihidroxiantrachinon 3 — metil amino N, N diacetic (alizarin complexon)	27
MARIA BREZEANU și IOANA AILINCĂI: Combinații complexe ale unor metale tranziționale 3d cu aminoalcooli și derivații lor. 2. Combinații complexe ale Co(II) cu săruri de colină	35
ELENA JERCAN și GR. POPA: Combinații complexe ale elementelor pământurilor rare cu liganzi de tip oxiacid	43
F. CORNEA și C. FULEA: Sinteza și spectrele în I.R. ale S-metilderivaților unor tioamide din seria feniltioacetamidei	51
DINU ZĂVOIANU și FLOREA COCU: Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili terțiari derivați de la butil fenilacetnitril.	61
D. NEGOIU și ANGELA KRIZA: Compuși organici ai Titanului (IV). Alkoxicloderivați ai Titanului.	69
CONSTANȚA GHEORGHIU și DANA MARINESCU: Contribuții la chimia coordinativă a osmiului. III — Chelați ai Os (II) și Os (III) cu paludrină	73
OLGA ȘERBAN, OCT. KÖRNER și I. V. NICOLESCU: Spectre I.R. și proprietăți catalitice ale ionilor de alchilaril benzenonium	81
GR. POPA și E. DĂSCĂLESCU: Sistemul competitiv de complexare B, B'A în stato-potențiometrie.	93
EM. BĂRBULESCU și A. GREFF: Conductibilitatea electrică a unor săruri cuaternare de amoniu cu nucleu piridinic.	103
D. NEGOIU și V. ȘERBAN: Combinații complexe ale metalelor tranziționale cu arsine terțiare. (II) Combinații complexe ale platinei (II) cu tritolarsine	113
VASILICA CROITORU și MARIA GALUȘCĂ: Sarea de sodiu a acidului p-nitrobenzen-azo-cromotrop (cromotrop 2 B) ca indicator la determinarea complexonometrică a ionilor de Co (II), Ni (II), Cu (II) cu EDTA	123

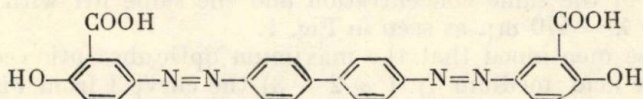
OLGA ȘERBAN și I. V. NICOLESCU: Proprietăți electrice ale ionilor alchil- aril benzenonium	131
D. NEGOIU, MARIA NEGOIU și F. ILINCA: Combinații complexe ale Cu (I) cu p-tritolilarsina	139
ELENA CRISTUREAN și IRINA DIACONESCU: Contribuții la chimia coordinativă a Pd (II) Combinații complexe ale Pd (II) ce conțin ionul NO_2^-	147
D. NEGOIU, M. MARICA și V. TURCU: Combinații complexe ale thoriului Th(IV) — Acidul 1—2 dioxidiantrachinon 3-metil amino N, N diacetic (alzarin complexon)	153
ADRIAN OCTAV FULEA: Numerele de undă ale vibrațiilor normale ale unor specii izotopice $\text{XH}_4(\text{Td})$	161
A. IONESCU și A. SZABO: Instalație microcatalitică pentru studiul pro- filor de temperatură	167

THE SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COLOUR
REACTION BETWEEN Pd (II) AND THE ORGANIC REAGENT
CHROMOCITROMIN BH.
THE SPECTROPHOTOMETRICAL DETERMINATION
OF THE PALLADIUM.

GR. POPA, V. CROITORU and D. PETREA

It was spectrophotometrically studied the system Pd(II) — chromocitromin BH, establishing the best conditions under which this reagent can be used to determine the divalent palladium ion as well as the stoichiometric combination ratio of the reagents and the stability of the resulting compound.

This work is dealing also with finding of some organic reagents able to be used under the best conditions to the palladium spectrophotometrical determination from the various materials containig it. To this purpose as reagent the chromocitromin, BH [diphenil diasobis- (3-carboxi, 4-hydroxyphenil)] was chosen, an azo derivate which presents the $-N=N$, $-OH$, and $-COOH$ functions, able to establish a stable bound with the palladium ion leading to a sensible methōd to dose spectrophotometrically this element



Among the most sensible colour reagents used to the palladium spectro-photometrical determination the following can be mentioned: paranitrodiphenilamin [1]; 2 — marcaptochinolin [2]; 2,7 bis — (4-azo-phenil-arsono) — 1,8 — dihidroksinaftalen — 3,6 — disulfonic [3], and bis (p-etoxiazobenzen) — pp' — stilben-oo' — sodium disulfat [4].

In this work the new colour reagent proposed for the palladium determination, based on a colour reaction, leads to a sensibility as good as that above mentioned reagents.

The work contains two parts:

I. The spectrophotometric study of the Pd (II) and chromocitromin BH reaction.

II. The palladium spectrophotometrical determination.

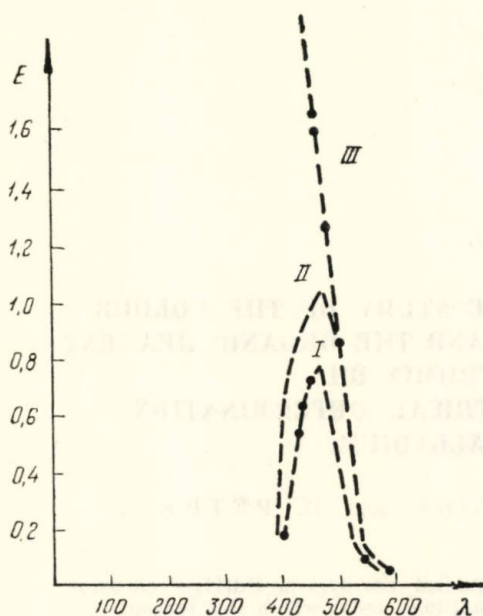


Fig. 1. — The variation of the optic absorption (E) of the compound a function of the wave length.

I. 2 ml. PdCl_2 $1 \cdot 10^{-3}$ M + 4 ml. R $1 \cdot 10^{-3}$ M pH = 2–3
 II. 2 ml. PdCl_2 $1 \cdot 10^{-3}$ M + 4 ml. R $1 \cdot 10^{-3}$ M pH = 5–6
 III. 2 ml. HCl 0.1M + 4 ml. R $1 \cdot 10^{-3}$ M pH = 2–3

The qualitative study made on Pd(II). chromocitromin BH system led to the following results.

The maximum optic absorption of the compound, having as test a reagent solution of the same concentration and the same pH with the sample studied, is for $\lambda = 470 \text{ m}\mu$ as seen in Fig. 1.

It is to be mentioned that the maximum optic absorption occurs at the same λ for the acid medium (pH = 2–3), the curve I from Fig. 1) as well as in a buffered medium with sodium acetate (pH = 5–6), the curve II from Fig. 1. The curve III from Fig. 1, represents the optic absorption characteristic of the reagent having as test the distillate water.

Because the reagent absorbs in the 400–600 $\text{m}\mu$ range just where there is the absorption maximum of the compound, it was necessary to use test the reagent solution for all the determinations.

The characteristics from Fig. 2 show that the compound absorption formed varies with the time. If the reaction is developing at room temperature a maximum absorption is achieved after hours.

To establish the reaction equilibrium it is not necessary a reagent excess as shown in Fig. 3.

The characteristic from Fig. 4 shows the optic absorption variation as a function of pH.

I. The spectrophotometric study of the Pd(II) and chromocitromin BH systems.

To this purpose it was examined:

1. The variation of the optic absorption of the compound formed as a function of the wave length.

2. The variation of the optic absorption of the compound as a function of time (at 25°C and at 100°C).

3. The influence of the reagent concentration upon the optic absorption of the Pd (II) — chromocitromin BH compound.

4. The establishment of the pH range in which the compound is forming.

5. The establishment of the molar combination ratio.

6. The instability constant determination of the compound formed.

The experimental data are represented in fig. 1–10.

The characteristic has a level in the $\text{pH} = 2-3$ range and an absorption maximum in the $\text{pH} = 5-6$ range.

Initially we thought that it was the gradually formation of two compounds, one in acid medium and another in acetate medium. Determining the reaction stoichiometric ratio by spectrophotometric titration (the curves from Fig. 5-8), as well as by Job method — the method of the izomolar series (the characteristic from Fig. 9), we found the Pd/R combination ratio 1:1, therefore in the two pH ranges one compound is forming only.

The growth of the compound colour intensity in buffered medium with sodium acetate ($\text{pH} = 5-6$), could be explained by the nature of the bond formed between Pd(II) and chromocitromin BH.

In the first case, for $\text{pH} = 2-3$, we are supposing the existence of a coordination compound in which the ligand is the Pd_2R_2 type reagent molecule, and in the second case, for $\text{pH} = 5-6$, a chelat type compound in which the reagent divalent ion is the ligand.

Because the combination ratio is 1:1, the instability constant of the equilibrium process existing in solution has been determined by using the nonequimolar solution series method as well as the equimolar solution series one.

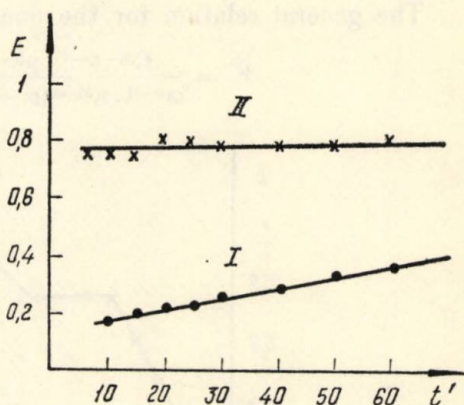


Fig. 2. — The optic absorption variation (E) of the compound as a function of time (minutes)

I. 2 ml. PdCl_2 $1 \cdot 10^{-3}$ M + 4 ml R $1 \cdot 10^{-3}$ M $T = 25^\circ\text{C}$
 II. 2 ml. PdCl_2 $1 \cdot 10^{-3}$ M + 4 ml R $1 \cdot 10^{-3}$ M $T = 100^\circ\text{C}$

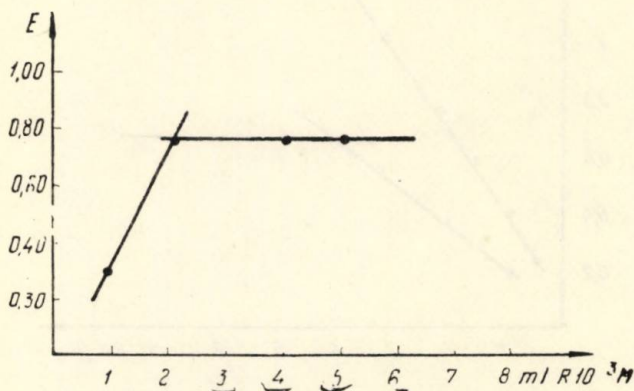


Fig. 3. — The optic absorption (E) variation of the compound as a function of the reagent amount (R).

2 ml. PdCl_2 $1 \cdot 10^{-3}$ M + Various quantities of reagent, $\text{pH} = 2-3$

The general relation for the nonequimolar solution case is:

$$K = \frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1} [(p \cdot m + n)x - n]^2}{m^{n-1} \cdot n^{m-1} (p-1)^{m+n-1} [x - (m+n)x]}$$

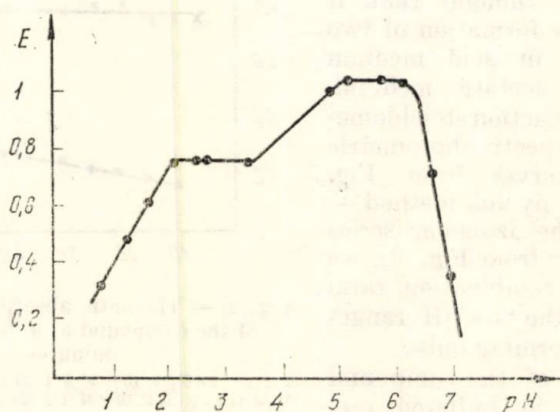


Fig. 4. — The optic variation (E) of the compound as a function of the solution's pH
2 ml. PdCl_2 $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ + 4ml E $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

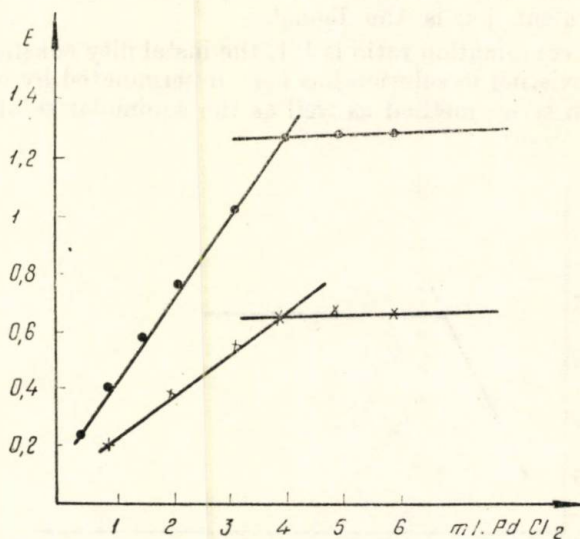


Fig. 5. — The optic absorption (E) as a function of the PdCl_2 solution quantity, pH = 2—3

I. 2 ml. R $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + PdCl_2 $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
II. 2 ml R $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + PdCl_2 $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

where m and n are the molar indexes for the palladium and reagent respectively. In the present case the molar indexes having the value $= 1$, the instability constant can be computed according to the expression:

$$K = \frac{C[(p+1)x-1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

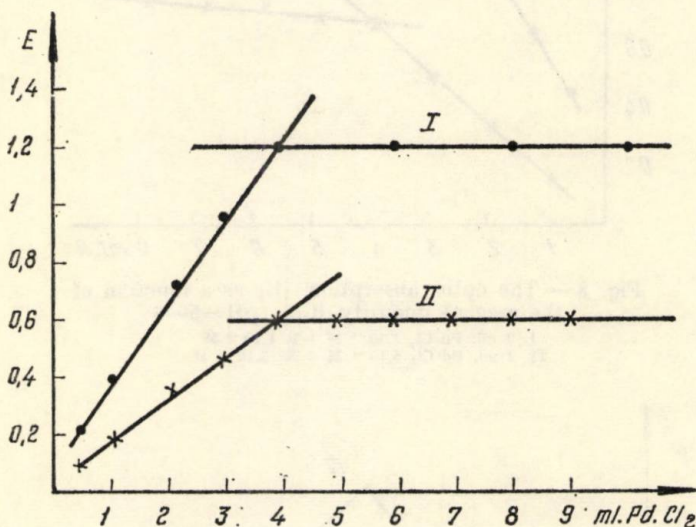


Fig. 6. — The optic absorption (E) as a function of the PdCl_2 solution quantity, $\text{pH}=5-6$

I. 2 ml. R $1 \cdot 10^{-3}$ M + Pd(II) $1 \cdot 10^{-3}$ M
 II. 2 ml. R $5 \cdot 10^{-4}$ M + Pd(II) $5 \cdot 10^{-4}$ M

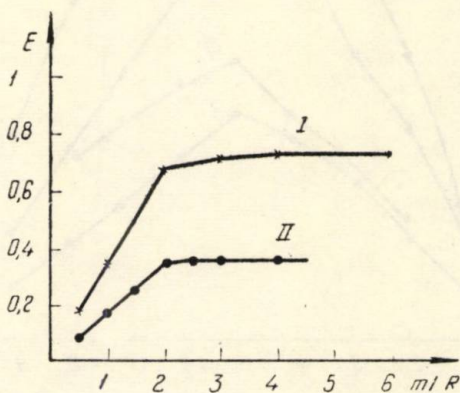


Fig. 7. — The optic absorption (E) as a function of the reagent quantity (C_R) $\text{pH} = 2-3$

I. 2 ml. Pd Cl₂ $1 \cdot 10^{-3}$ M + R $1 \cdot 10^{-3}$ M
 II. 2 ml. Pd Cl₂ $5 \cdot 10^{-4}$ M + R $5 \cdot 10^{-4}$ M

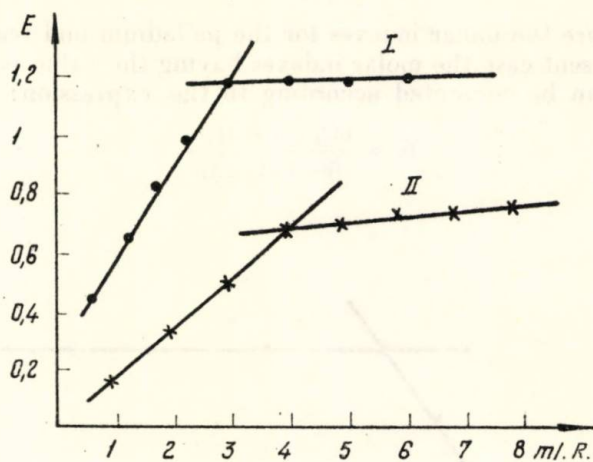


Fig. 8 — The optic absorption (E) as a function of the reagent quantity (C_R). pH=5-6

I. 2 ml. Pd Cl_2 1.10^{-3} M + R 1.10^{-3} M
 II. 2 ml. Pd Cl_2 5.10^{-4} M + R 5.10^{-4} M

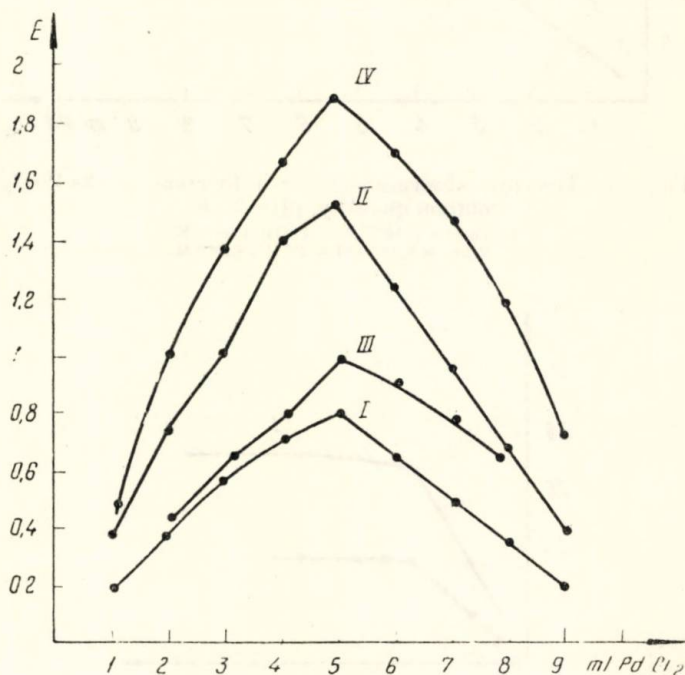


Fig. 9 — The extinction as a function of $[C_R/C_{\text{Pd}} + C_R]$

I. 5.10^{-4} M concentration solutions } pH - 2-3
 II. 1.10^{-3} M concentration solutions }
 III. 5.10^{-4} M concentration solutions } pH - 5-6
 IV. 1.10^{-3} M concentration solutions }

where: C is the concentration in palladium ions g, p is the reagent and palladium concentrations ratio and x is $V_R/V_R + V_{Pd}$ ratio.

We made two series of nonequimolar solutions and the characteristic are presented in Fig. 10.

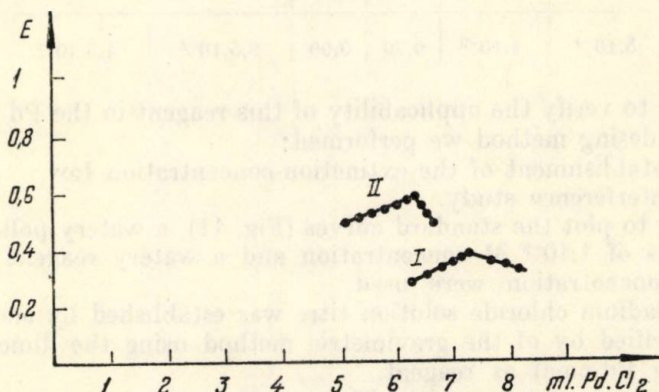


Fig. 10—I. Pd(II) $1,25 \cdot 10^{-4}$ M + R $5 \cdot 10^{-4}$ M solutions } pH = 2—3
II. Pd (II) $2,5 \cdot 10^{-4}$ M + R $5 \cdot 10^{-4}$ M solutions }

The maximum of the characteristics presented in Fig. 10, corresponding to the two solution of various molarity give the values for x which are leading for the instability constant to the data shown in Table 1.

In order to calculate the instability constant using the equimolar solutions mixture method, we started from the relation:

$$Kz = [c_1(1 - x_1) - z] \cdot (c_1x_1 - z)$$

where the value of z is given by:

$$z = \frac{c_2^2x_2(1-x_2) - c_1^2x_1(1-x_1)}{c_2 - c_1}$$

where c_1 and c_2 are the molar concentrations in central ion for

two Job characteristics of two equimolar solution series; x_1 and x_2 are given by $C_R/C_{Pd} + C_R$ and $V_R/V_{Pd} + V_R$ respectively for two izochrome points P_1 and P_2 and on the two characteristics (the curves 1 and 2 from Fig. 9).

The results are given in Table 2.

According to the instability constant value we concluded that in the solution a mean stability compound is forming.

II The palladium spectrophotometrical determination.

By spectrophotometrical study upon Pd(II) — chromocitromin BH system the use conditions of this reagent for the palladium spectrophotometrical determination has been established.

TABLE Nr. 1

Values for the instability constant

	C	p	x	K
I	$1,25 \cdot 10^{-4}$ M	4	0,28	$1,5 \cdot 10^{-5}$
II	$2,50 \cdot 10^{-4}$ M	2	0,37	$1,1 \cdot 10^{-5}$

$$K_m = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

TABLE Nr. 2
Value for the instability constant

C_1	C_2	x_1	x_2	z	k
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,78	0,90	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

In order to verify the applicability of this reagent in the Pd spectrophotometrically desing method we performed:

- 1 The establishment of the extinction-concentration law.
2. An interference study.

In order to plot the standard curves (Fig. 11), a watery palladium chloride solutions of $1 \cdot 10^{-3}$ M concentration and a watery reagent solution of the same concentration were used.

The palladium chloride solution titre was established by accurate weighing and verified by of the gravimetric method using the dimethylglyoxim ($T = 105 \mu\text{g Pd}/\text{cmc}$) as reagent.

The samples were prepared in 25 cmc recipients taking varians volumes palladium chloride solution and keeping constant the reagent quantity (5 cmc reagent solution $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$).

The standard samples were prepared using the same reagent volume of the same concentration having respectively the same pH for each sample to be analysed.

We worked at $\text{pH} = 2 - 3$ and at $\text{pH} = 5 - 6$.

From fig. 11 can be seen that Lambert-Beer law is verified beginning with a concentration of $0,22 \mu\text{g Pd}/\text{cmc}$ in acid medium (curve I) and from a

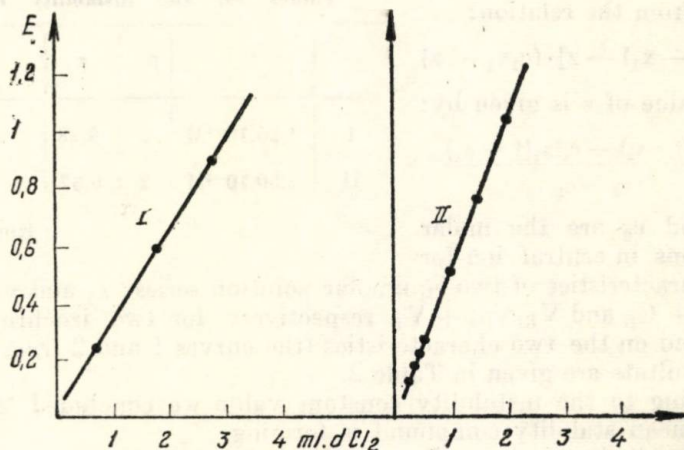


Fig. 11. — The extinction as a function of the concentration in palladium

Curve I for $\text{pH} = 2-3$

Curve II for $\text{pH} = 5-6$

concentration of 0,16 $\mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$ in medium corresponding to the $\text{pH} = 5 - 6$ (curve II).

For acid medium ($\text{pH} = 2 - 3$), the sensibility given in p.p.m. is of 0,26, according to Sandell 0,011 $\mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$ and in molar extinction coefficient is 10.000.

For buffered medium with sodium acetate ($\text{pH} = 5 - 6$), the sensibility given in p.p.m. is 0,16, according Sandell is 0,008 $\mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$ and in molar extinction coefficient is 13.000.

Taking into account the sensibility values enumerated it can be said that the method can be used to determine the palladium with good results.

Examining the interferences of some ions it was established that this method can be used in the presence of the platinic metals as well as in the presence of a big number of other elements.

In all the optic absorption measurements we used — VSU—1 spectrophotometre and the pH -determination were made with a Dr. Schwabe type glass-electrode pH -meter.

29-XII-1968

Analitical Chemistry Cathedra

BIBLIOGRAFIE

- [1] J. H. Joe, J. J. Kirland: *Analyt Chem.*, 26, 1335 (1954).
- [2] Z. J. Xavier: *Analyt. Chem.* 163, 182, (1958).
- [3] A. J. Perer-Bustamante, F. Burriel-Marti: *Anal. Chim. Acta*, 37, 49, (1967).
- [4] Gr. Popa, V. Croitoru: *Anal. Univ. Bucarest* (in press).



SEDIMENTATION AND AGGREGATION OF CATALYTICALLY ACTIVE Al_2O_3 AND $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ AS AGAINST THERMAL TREATMENT

I. V. NICOLESCU, N. CIOC, CHRISTINA PASCU,
and I. SĂNDULESCU

The paper deals with the aggregation peculiarities of the secondary particles of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ as compared to pure Al_2O_3 , with reference to the temperature of thermal activation.

By activation at 700°C the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ particles exhibit a strong aggregation ability as compared to Al_2O_3 and to samples activated at other temperatures.

One considers that some combinations with limited thermal stability are formed by the interaction of ZrO_2 and the groupings of Al—OH or Al_2O_3 donor-acceptor. The appearance of these functions determines a certain heterogeneity of the surface electrostatic field, in favour of the appearance of adhesion forces which ensure the aggregation of secondary particles.

It is also shown that the variation and the K_A (aggregation constant) may be used to characterize some peculiarities of the surface of oxides or mixed oxides within catalytical processes.

The investigation of both textural properties and characteristics of the secondary particles of the metallic oxides used as catalysts, determined by various methods inclusively the sedimentation method, allows to estimate the particles' dispersity, to check up the preparation conditions as well as the degree and ability of aggregation.

Very often such a research is also connected to the macrokinetics of catalytical processes and is particularly influencing the reactants transport, the diffusion or the hydraulic and mechanical resistance of catalysts.

Among the substances widely used for the preparation of either simple or mixed catalysts there is also the aluminium oxide or some combinations composed of aluminium oxide too.

The hydrated or thermally dehydrated aluminium oxide has been aimed at by numerous and various investigations during the last thirty years such as the study of the peculiarities of secondary particles.

Thus Keizo Suzuki [1] has determined the variation in the sedimentation volume of the aluminium oxide powder in organic, pure, polar liquids: nitrobenzene, aniline, amyl alcohol, or nonpolar, such as benzene.

He has also studied the liophylic character of those systemes.

Similar research has been made known by Ferenk [2] who has determined the size of aluminium hydroxide particles in suspension; Hasselt and collab.

[3] have inquired about the sedimentation of the suspensions of calcinated alumina by estimating the concentration of various zones.

N. A. Avdeev [4] making use of the same method has investigated the dynamics of the conversion of amorphous aluminium oxide into crystalline oxide together with the increase in the temperature of thermal activation.

Ala Nicolescu and Maria Gruia [5] have shown the influence of the preparation conditions and of the tensile-active additions on the properties of the aluminium hydroxides and of the oxides resulted from calcination as well as on the sedimentation rate of powders and their aggregation ability in nonpolar liquids.

The variation in the properties of the secondary particles of various hydroxides and oxides, related to the pores radius, total volume of pores, crystalline structure, polymorphous form, has been accurately described by A. Wheeler [6], G. C. Bye and collab. [7], A. M. Rubinstein and collab. [8], F. H. Garner and collab. [9] in their works.

As a sequel to these investigations we have studied the variation in some textural properties of Al_2O_3 as against the temperature of thermal activation and the variation in the sedimentation rate of particles in a nonpolar liquid. We have then compared these results to those obtained by doping the basical alumina with ZrO_2 since the catalytical system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ had not been investigated by the literature from this standpoint.

This comparative study has been of interest also by the fact that zirconium oxide, with base properties, deposited on alumina, may interact with Al—OH groupings or with electron-poor aluminium in the surface layer and thus either the polarity or the energetical state of the surface might change.

Such changes are likely stressed by the variation in the aggregation capacity of particles.

EXPERIMENTAL METHODS

Aluminium oxide has been prepared by precipitating hydroxide gel with ammonia from an aluminium nitrate solution at $\text{pH} \sim 7$. The gel has been dehydrated at 100°C then calcinated in a slow air flow for 6 hrs at 640°C , 700°C , 760°C , 820°C and 900°C .

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ samples have been prepared through imbibition of Al_2O_3 previously treated at 400°C with a zirconium nitrite p.a. solution. The samples have been subsequently activated at the temperatures and under the conditions above mentioned. All samples have 5/100 mol ZrO_2 .

The characterization of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ has occurred by the determination of the real density (D_r), the apparent density (D_a), pore volume (V_g), the equivalent radius of the particles (R_{equiv}), the porosity (θ) as it results from table 1 and then by the sedimentation analysis in nonaqueous medium (mixture of saturated hydrocarbons with $d_{40}^{20} = 0.818$ and $\eta_{20} = 0.0425$ p.).

The pore volume (V_g) for 1 gram of product and the porosity θ have been calculated by relations [6].

$$1/D_a - 1/D_r = V_g; \quad \theta = V_g D_a$$

The equivalent radius of the particles (R_{echiv}) has been determined from the sedimentation rate (v) of the particles in the fraction with the major part by the relation

$$R_{\text{echiv}} = K/\sqrt{v} \quad (\mu)$$

where

$$K = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta}{(D_r - d)g}}$$

d and η respectively are the density and viscosity of the sedimentation liquid and g the acceleration of gravitation.

The aggregation constant of particles (k_A) has been calculated according to (9);

$$-k_A t = \ln \left[\frac{V_{\text{St}} - V_{\text{Se}}}{V_{\text{So}} - V_{\text{Se}}} \right]$$

where V_{So} — the volume of the initial suspension, V_{Se} — the volume of sediment at equilibrium and V_{St} — the volume of sediment at the time t (s).

The specific surface of alumina samples varies from 225—180 m^2/g with respect to the activations temperature

TABLE Nr. 1

System	Calcination temperature °C	D_r	D_a	θ	V_g	R_{echiv}
Al_2O_3	640	3.27	0.90	0.74	0.80	13.2
	700	3.18	0.88	0.72	0.82	11.8
	760	3.26	0.97	0.70	0.72	20.0
	820	3.71	1.05	0.71	0.68	13.7
	900	3.63	0.85	0.76	0.90	14.0
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	640	3.73	0.70	0.60	0.86	17.7
	700	3.33	1.15	0.50	0.43	31.0
	760	3.25	0.89	0.72	0.81	21.5
	820	3.95	0.98	0.74	0.76	20.4
	990	3.84	0.93	0.75	0.81	20.3

RESULTS AND DISCUSSION

1. Variation of the sedimentation rate

Generally the sedimentation rate of powder suspensions which refers as a whole to the particle structure depends on: the number of particles per volum unit, their form and size, their adhesion force among them, the temperature, the properties of the liquid sedimentation medium, the capillarity phenomena.

Such determinations are useful also for the calculation of the aggregation constant k_A .

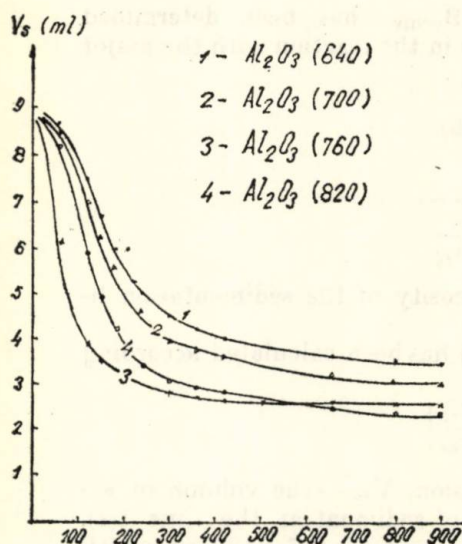


Fig. 1.—Sedimentation rate of Al_2O_3 particles. 1; 2; 3; 4—thermal activation at 640°C; 700°C; 760°C; 820°C.

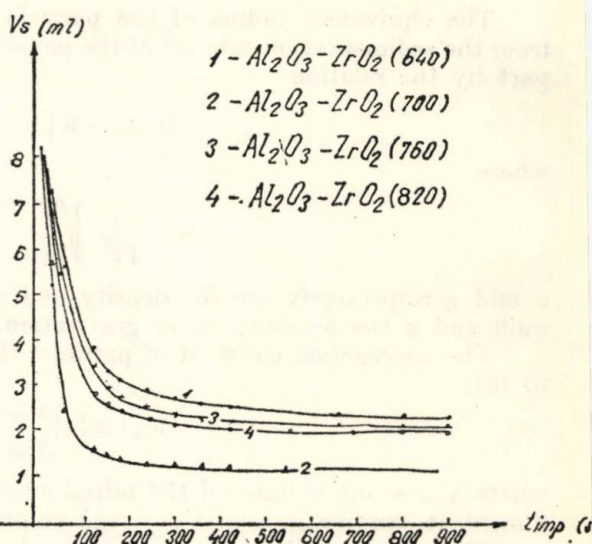


Fig. 2.—Sedimentation rate of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 1; 2; 3; 4;— thermal activation at 640°C; 700°C; 760°C; 820°C.

To this end we have found out the sedimentation rate of our samples.

Figure 1 shows the diagrams expressing the sedimentation rate of the samples of pure Al_2O_3 as against the calcination temperature and Figure 2, the variation in the sedimentation rate of similar samples of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

The sedimentation curves of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ thermally activated at 640°C, 760°C, 820°C ensue monotonously the sedimentation occurring by deposition.

The curves of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system practically overlap in the case of these samples; the calcination temperature has but a minimum influence on the final value of the sediment except for sample 1 figure 1, Al_2O_3 calcinated at 640°C.

The sedimentation curves of the samples activated at 900°C overlap those at 820°C and therefore they have not been plotted.

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sample, thermally treated at 700°C is different from the others (curve 2, Fig. 2) since the sedimentation rate is high. The rate of the material volume sedimented as against time shows that the particles are more or less aggregated.

2. Variation of the aggregation constant.

The aggregation constant may characterize the agglomeration ability of powders in liquid media and is mainly conditioned by: the adhesion forces among particles, the structure and dispersion of the system, the surface polarity of the aggregates and the temperature.

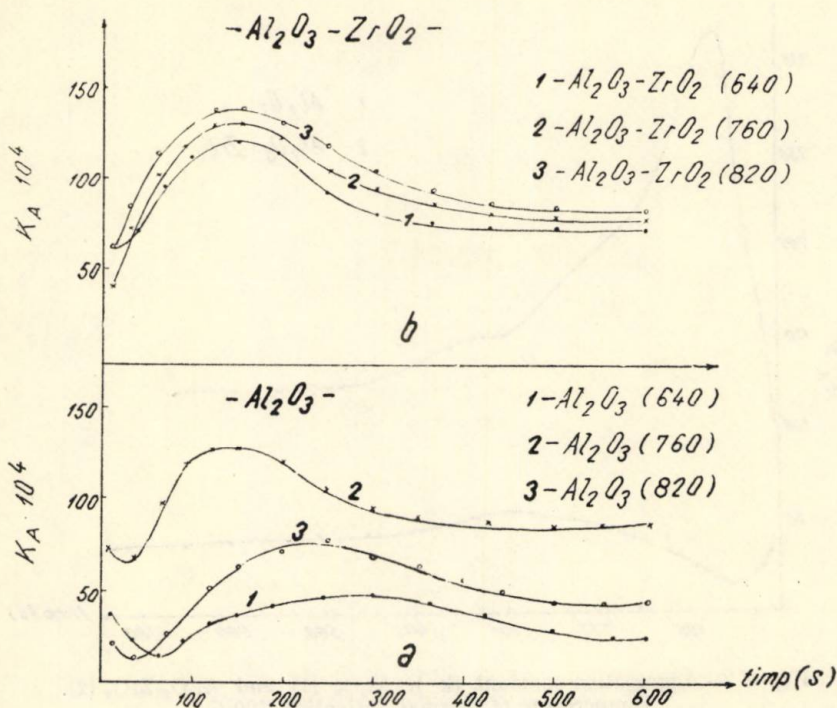


Fig. 3. — Variation of the aggregation constant (k) a) Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$; 1; 2; 3 — thermal activation at 640°C; 760°C; 820°C.

The values deduced from the sedimentation curves enabled to calculate the value of the aggregation constants for all samples considered, according to the above relation.

By examining the curves in Figure 3 (a and b) referring to the samples of alumina (Fig. 3 a) and of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Fig. 3 b), calcinated at 640°C, 760°C and 820°C, the following remarks are stated:

The aggregation ability of the particles of alumina sample is low and appears within a wide range. The surface electrostatic forces do not allow a strong aggregation of the particles.

The pure Al_2O_3 , activated at 760°C exhibits the maximum aggregation (Fig. 3 a curve 2). At that temperature, as a result of dehydration and of the structural changes in the Al_2O_3 spinel, the surface polarity also alters.

These effects are well noticed in the case of samples thermally activated at 700°C, as shown by the curves in figure 4.

Curve 1, Al_2O_3 sample (activated at 700°C) does not exhibit any aggregation while sample 2, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (activated at 700°C) expresses a very strong aggregation.

It ensues that the alumina doping with ZrO_2 and the thermal treatment at 700°C markedly change the surface polarity. New surface combinations are likely formed with a limited thermal stability by the interaction of ZrO_2

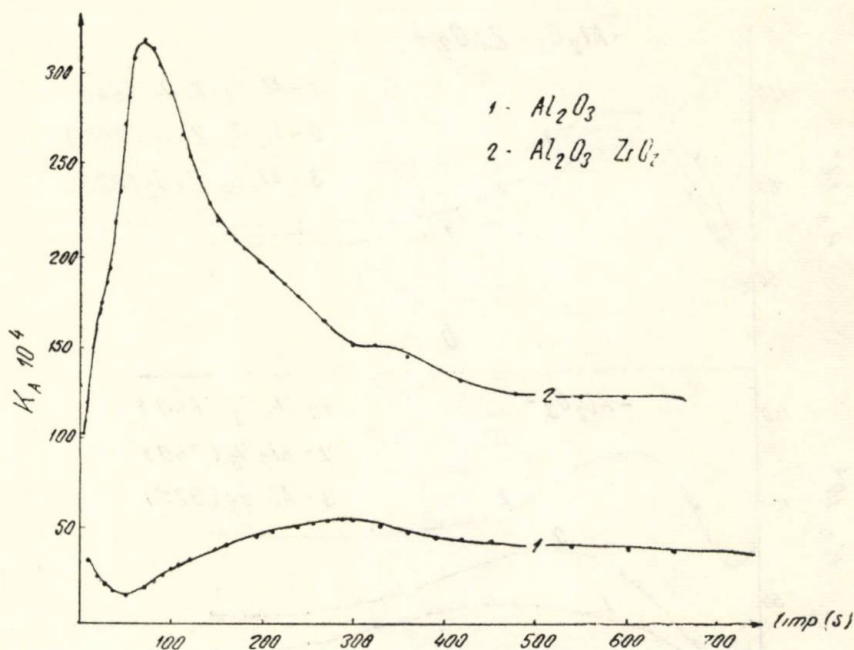


Fig. 4. — Aggregation constant (k). Al_2O_3 (1) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ (2).
Temperature of thermal activation 700°C .

with the donor-acceptor groupings of alumina or AlOH . Such interactions induce a certain homogeneity of the surface electrostatic field which leads to the appearance of adhesion forces in favour of aggregation.

This peculiarity of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ sample (700) (the index between brackets refers to the temperature of thermal activation), as compared to pure Al_2O_3 (700) has been noticed for other textural properties too: the equivalent radius (R_{echiv}), pore volume (V_g), porosity (θ) shown in figures 5,6. The temperature of the thermal activation has been plotted on the abscissa.

The value R_{echiv} of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ (700) sample, exhibits a pronounced maximum and the Al_2O_3 (700) sample, a minimum; V_g a minimum and θ also a minimum for the same activation temperature i.e. 700°C .

A satisfactory correlation between these values is noticed, which once more lay stress on the particular character of the Al_2O_3 (700) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ (700) samples, as compared to the other samples under consideration.

CONCLUSIONS

The data of this note dwell upon the aggregation peculiarities of the secondary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ particles as compared to pure Al_2O_3 , with reference to the temperature of thermal activation. It is shown that by activation at 700°C the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ particles exhibit a somewhat strong aggregation ability as compared to Al_2O_3 and also to samples activated at other temperatures.

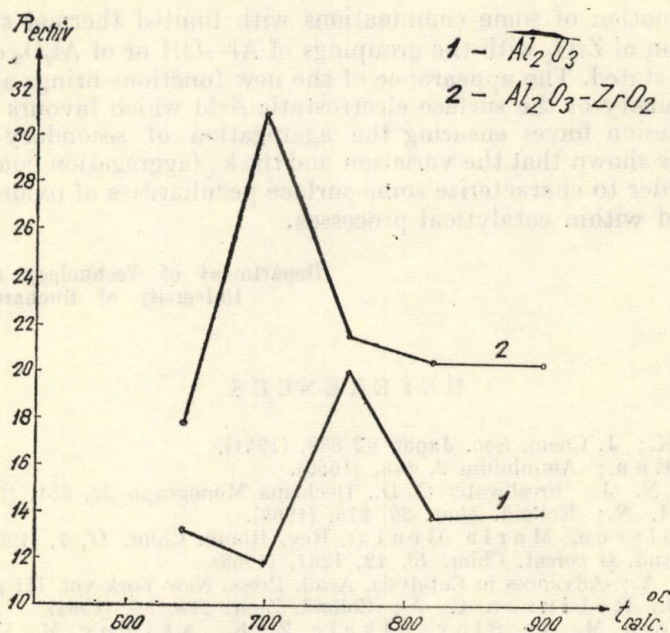


Fig. 5. — Rechiv variation as against the temperature of thermal activation. 1 — Al_2O_3 ; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

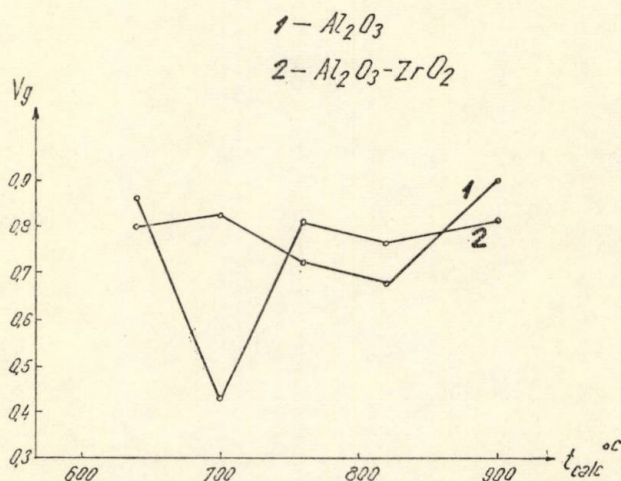


Fig. 6. — V_g variation as against the temperature of thermal activation 1 — Al_2O_3 ; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

The formation of some combinations with limited thermal stability by the interaction of ZrO_2 with the groupings of $Al-OH$ or of Al_2O_3 donor-acceptor has been stated. The appearance of the new functions brings about a certain heterogeneity of the surface electrostatic field which favours the appearance of adhesion forces ensuring the aggregation of secondary particles.

It is thus shown that the variation and the k_A (aggregation constant) may be used in order to characterize some surface peculiarities of oxides or mixed oxides needed within catalytical processes.

20-II-1969

Department of Technology and Catalyst
University of Bucharest.

REFERENCES

1. Suzuki K.; J. Chem. Soc. Japan 62 888, (1941).
2. Ferenc Enn.; Aluminium 2, 148, (1950).
3. Hassett N. J.; Freshwater C. D., Dechema Monograph 32, 251, (1959)
4. Avdeev I. N.; Kolloid. Zhur. 26, 273, (1964).
5. Ala Nicolescu, Maria Gruia: Rev. Roum. Chim. 11, 7, (1964);
Stud. și cercet. Chim. 13, 12, 1231, (1965).
6. Wheeler A.; Advances in Catalysis, Acad. Press. New-York vol. III p. 249—327.
7. Bye C. G., Robinson C. J.; Colloid. Zhur. 198, 53, (1964)
8. Rubinstein M. A.; Sloventkaia Z. K., Akimov M. V., Kretalova L. L., Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk. 31, (1960)
9. Garner H. F., Nutt W. C., Mohsadi M. F., Inst. Petroleum 39, 676, (1953)

STUDIUL COMBINAȚILOR COMPLEXE ALE CUPRULUI PRIN METODA SPECTROFOTOMETRICĂ. SISTEMUL CU (II) — ACIDUL 1—2 DIHIDROXIANTRACHINON 3-METIL AMINO N,N DIACETIC (ALIZARIN COMPLEXON)

D. NEGOIU, C. PANAIT și D. PANTAZI

În sistemul Cu(II) — alizarin complexon, urmărit spectrofotometric, se stabilește un echilibru între reactanți la un raport molar Cu : AC = 1 : 1. Stabilitatea compusului este influențată de concentrația reactanților, pH, natura dizolvanțului. Cea mai mare stabilitate o conferă echilibrului un mediu puternic acid (pH = 3,5), concentrații mai mari de $2 \cdot 10^{-4}$ m și un amestec de dizolvanți alcool izopropilic apă = 2 : 3.

Acidul 1—2 dihidroxiantrachinon 3-metil amino N,N diacetic cunoscut și sub numele de alizarin complexon, folosit la început ca un indicator complexometric și-a găsit o importantă aplicație la dozarea spectrofotometrică a florului sub forma unui chelat colorat AC — Ce (III) — F. Numeroase lucrări [1,2] sînt consacrate acestei probleme, una din principalele dificultăți pe care le prezintă metoda fiind numeroasele interferențe.

Plecînd de la aceasta, ne-am propus ca, pe baza spectrelor optice în vizibil să urmărim echilibrul Cu(II) — alizarin complexon. Dat fiind că reactivul, un indicator, își schimbă culoarea în funcție de pH, în lucrările citate s-a stabilit că domeniul optim de stabilitate a compușilor formați este în mediu puternic acid. În consecință, încercările noastre au fost făcute în soluții tamponate, la un pH cuprins între 3,5—4,3. După cum va rezulta din datele pe care le vom prezenta, influența mare a pH-ului asupra disocierii reactivului și compusului format, vor determina o stabilitate mai redusă a acestuia din urmă și deci se vor înregistra abateri ale comportării sistemului studiat în comparație cu cele în care se obțin compuși cu stabilitate mare.

Din spectrele de absorbție ale reactivului și chelatului în apă la pH = 3,5 (proba de referință fiind apa) se poate observa că cele două sisteme absorb diferit (fig. I diagramele 1 și 2); după o lungime de undă $\lambda = 460$ nm, absorbția reactivului este practic neglijabilă. În consecință, rezultatele conținute în lucrare sînt prezentate pentru $\lambda = 530$ nm.

Pentru a împiedica disocierea reactivului și compusului format am utilizat în afară de apă, un amestec apă-alcool izopropilic (alcoolul izopropilic fiind un solvent mai aprotic). Sistemul în alcool izopropi-

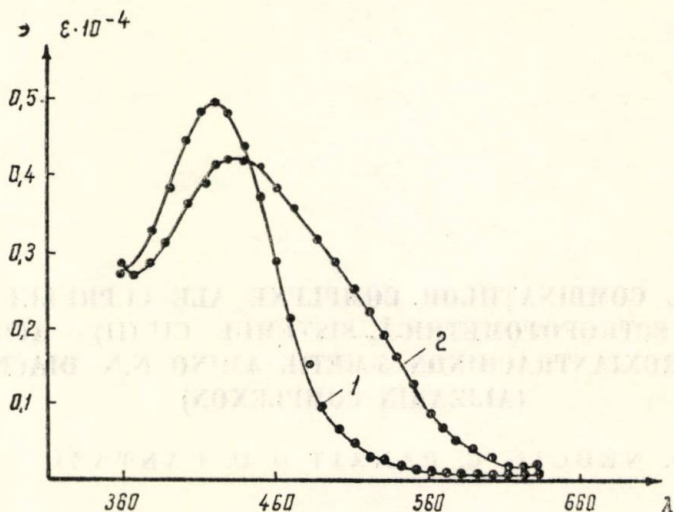


Fig. 1. — Spectrele de absorbție

1. Alizarin-complexon în apă
2. Cu(II) — Alizarin-complexon în apă

lic are un coeficient molar de extincție aproape dublu în comparație cu cel al echilibrului în apă, pentru aceeași concentrație molară între reactivi (2.10^{-4} m) și $\text{pH} = 3,5$ (diagramele 1, fig. 3 și 2 fig. 1). Ur-mărind influența solventului asupra absorbției sistemului fig. 2 se constată că o concentrație în alcool mai mare de 40% nu influențează apreciabil extincția. În consecință am utilizat ca solvent amestecul apă : alcool = 3 : 2 (alcool izopropilic 40% în apă). În figura 3 sînt trecute spectrele de absorbție ale sistemului Cu (II)-alizarin complexon de concentrație 2.10^{-4} m în alcool izopropilic 40% pentru cîteva valori de pH.

Dacă la $\text{pH} < 3,8$ (curbele 1 și 2) alura spectrelor de absorbție este identică, fapt care pledează pentru predominarea chelatului (condiții de stabilitate maximă), la $\text{pH} > 4,3$ (curba 3), maximul se deplasează spre lungimi de undă mai mari. S-ar putea deduce de aici, că în sistemul Cu(II)—A C are loc o formare treptată de mai mulți compuși, ceea ce e mai puțin probabil în cazul de față. Mai probabilă este însă disocierea compusului la pH mai ridicat și predominarea alizarin complexonului, al cărui maxim de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea pH-ului. Din aceste considerente, datele cantitative (pentru determinarea compoziției) sînt prezentate în soluții tamponate la $\text{pH} = 3,5$ (tampon : acid acetic-acetat de sodiu [2]).

Rezultatele obținute prin titrare spectrofotometrică atestă formarea unui singur compus de o stabilitate mai redusă, alura curbelor fiind aceeași fie că se menține alizarin complexonul constant fig. 4 și fig. 6, fie ionul de cupru fig. 5 și fig. 7.

Atît în alcool izopropilic fig. 4 și fig. 5 cît și în apă fig. 6 și fig. 7 echilibrul se stabilește pentru un raport molar Cu : A C = 1 : 1. Alcoolul izopropilic

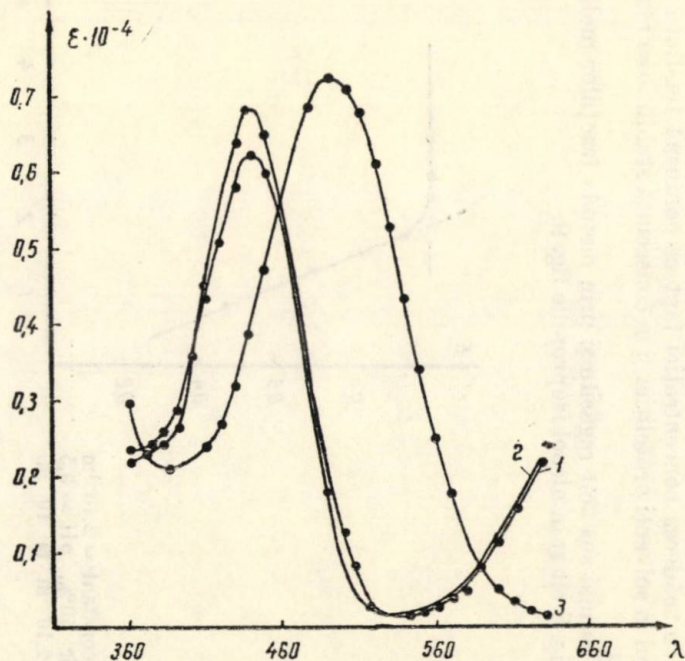


Fig. 3. — Influența pH-ului asupra spectrelor de absorbție

1. Cu(II) — AC 2.10^{-4} m în alcool izopropilic 40%, pH — 3,5 (martor apă)
2. Cu(II) — AC 2.10^{-4} m în alcool izopropilic 40%, pH — 3,8 (martor apă)
3. Cu(II) — AC 2.10^{-4} m în alcool izopropilic 40%, pH — 4,3 (martor apă)

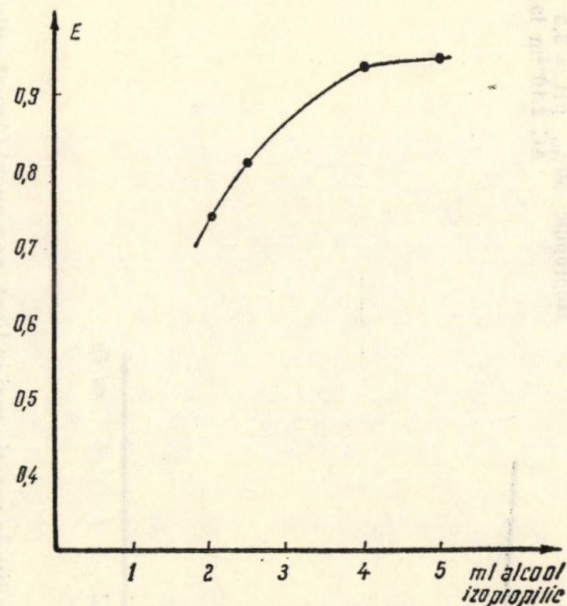


Fig. 2. — Influența solventului asupra absorbției
Cu(II) — AC 10^{-4} m, pH = 3,5

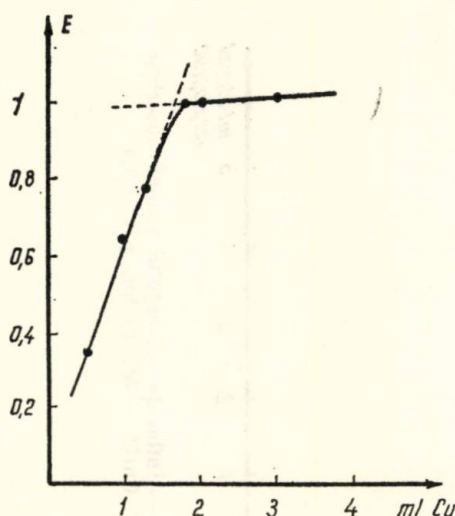


Fig. 4. — $[AC] = \text{constant} = 2.10^{-4} \text{m}$ în alcool izopropilic 40%, pH = 3,5 (2 ml soluție AC 2.10^{-3}m la 10 ml soluție)

reprezintă un mediu de reacție mai indicat, compusul format avind o mai mare stabilitate (raportul găsindu-se practic la intersecția dreptelor, abaterea de la cazul ideal — curbele punctate — fiind neglijabilă, în timp ce în apă abaterea este ceva mai marcată, datorită probabil unei disocieri mai înaintate). Abaterile cresc odată cu scăderea concentrației fapt ce confirmă tendința de disociere a compusului în solvenți protolitici și în consecință stabilitatea mai redusă în aceste medii.

Rezultatele de mai sus sînt regăsite și prin metoda fracțiilor molare a lui Job atît în apă fig. 8 cît și în alcool izopropilic fig. 9.

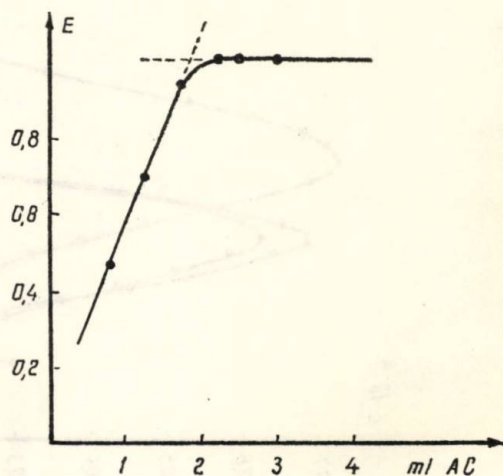
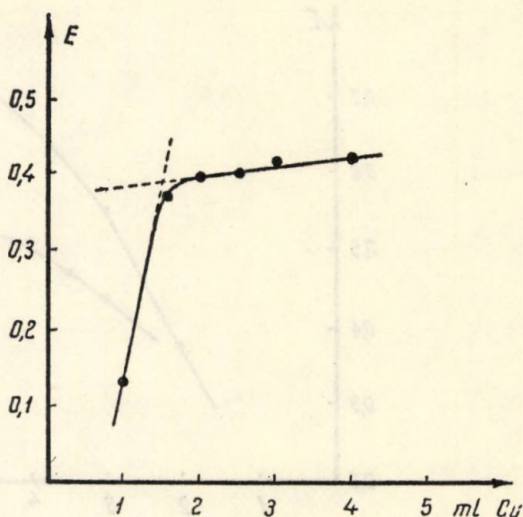


Fig. 5. — $[Cu^{2+}] = \text{constant} = 2.10^{-4} \text{m}$ în alcool izopropilic 40%, pH = 3,5 (2ml soluție Cu^{2+} 2.10^{-3}m la 10 ml soluție)

Fig. 6. — $[AC] = \text{constant} = 10^{-4} \text{m}$ în apă, $\text{pH} = 3,5$ (2ml soluție $AC\ 10^{-3} \text{m}$ la 10 ml soluție)



Compusul corespunzând unui raport molar între reactanți $\text{Cu (II)} - AC = 1:1$ are o stabilitate mai mare în alcool izopropilic.

În alcool izopropilic — fig. 9 — maximumul se găsește practic la intersecția dintre tangente (cazul ideal) și nu este influențat sensibil de concentrație, în timp ce în apă, fig. 8 maximumul este mai rotunjit și influențat apreciabil de concentrație.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu formularea ce ar putea fi atribuită compusului format și tendința mai accentuată de disociere a aces-

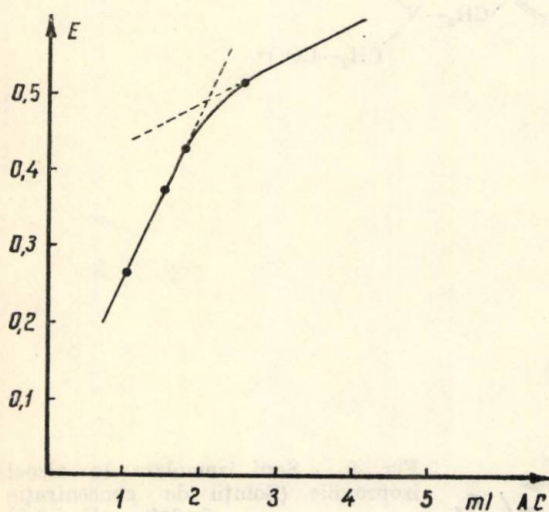


Fig. 7. — $[\text{Cu}^{2+}] = \text{constant} = 10^{-4} \text{m}$ în apă la $\text{pH} = 3,5$ (2ml soluție $\text{Cu}^{2+}\ 10^{-3} \text{m}$ la 10 ml soluție)

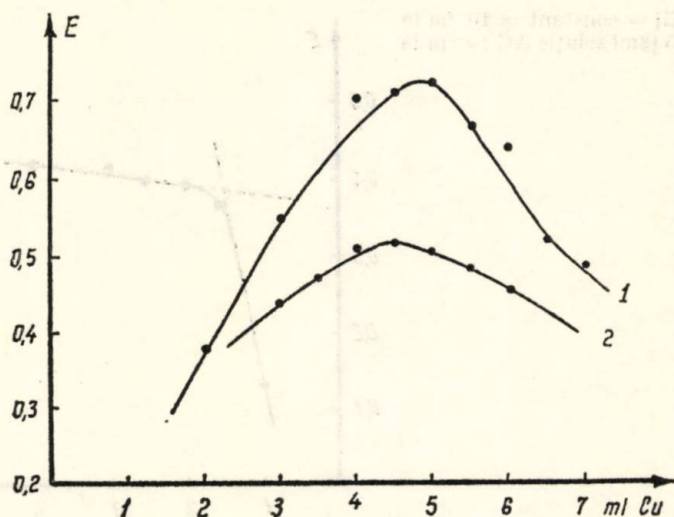


Fig. 8. — Serii izomolare în apă

1. Soluții de concentrație $5.10^{-4}m$ la pH — 3,5
2. Soluții de concentrație $4.10^{-4}m$ la pH — 3,5

tuia. Conform ultimilor date din literatura citată, în soluție acidă (colorație galbenă) alizarin complexonul se găsește sub forma:

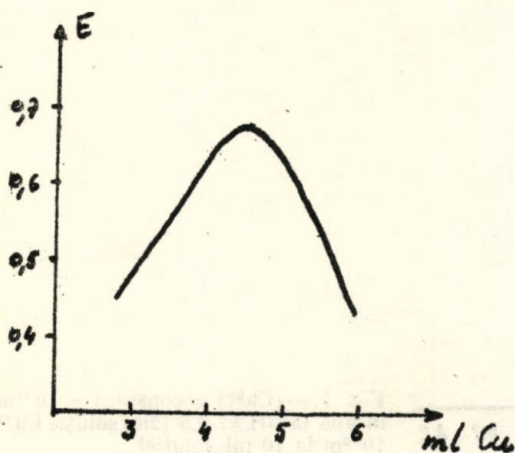
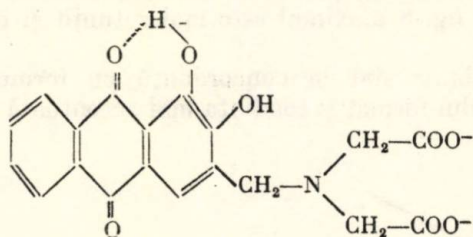
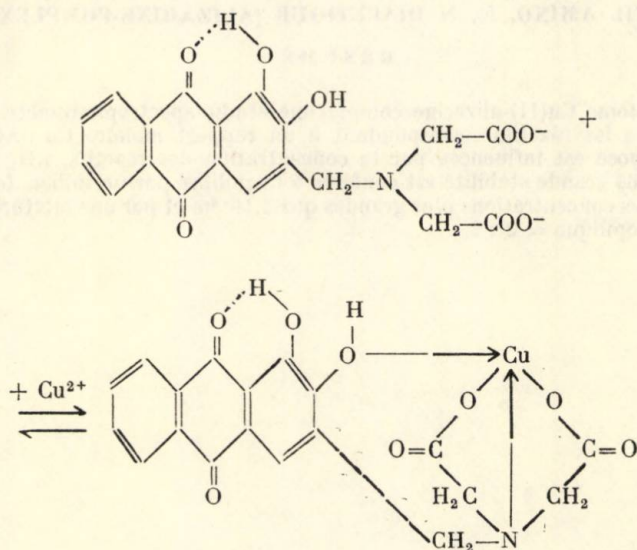


Fig. 9. — Serii izomolare în alcool izopropilic (Soluții de concentrație $5.10^{-4}m$, pH = 3,5)

În prezența ionilor de Cu^{2+} , s-ar putea stabili următorul echilibru, ținând seama de posibilitatea Cu^{2+} de a fi tetracoordinat.



În soluție acidă, echilibrul este deplasat spre dreapta

10.V.1969

Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. R. Belcher, T. S. West: *Talanta* 8, 853-62 (1961)
2. M. Hanocq, L. Molle: *Analytica Chimica Acta*, 40 (1), 13, (1968).

ИЗУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

СИСТЕМА $\text{Cu}(\text{II})$ — 1,2 — ДИГИДРОКСИАНТРАКИН 3 МЕТИЛ АМИНО Н,Н ДИАЦЕНТ (АЛИЗАРИН — КОМПЛЕКСОН)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В системе $\text{Cu}(\text{II})$ — ализарин комплексон, прослеженный спектрофотометрически, устанавливается равновесие между реактивами в молярном соотношении $\text{Cu} : \text{AC} = 1 : 1$. На устойчивость состава влияет концентрация реактивов pH и природа растворителя.

Самую большую устойчивость придаёт равновесию сильная окислительная среда (pH = 3,5) концентрации выше чем $2 \cdot 10^{-4}$ м и смесь растворителей изопропилового спирта с водой = 2 : 3.

L'ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES DU CUIVRE PAR VOIE SPECTROPHOTOMETRIQUE

LE SYSTÈME Cu(II) — L'ACIDE 1—2 DIHYDROXYANTRAQUINONE
3 — METIL AMINO, N, N DIACETIQUE (ALIZARINE-COMPLEXONE)

RÉSUMÉ

Dans le système Cu(II)-alizarine complexone étudié spectrophotométrique on établit un équilibre entre les réactifs correspondant à un rapport molaire Cu : AC = 1 : 1. La stabilité du composé est influencée par la concentration des réactifs, pH, par la nature du solvant. La plus grande stabilité est conférée à l'équilibre par un milieu fortement acide (pH = 3,5), par les concentrations plus grandes que $2.10^{-4}M$ et par une mixture des solvants eau : alcool isopropilique = 3 : 2.

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME TRANSITION 3d METALS WITH ALCOHOLAMINES AND THEIR DERIVATES

2. Coordination compounds of Co (II) with cholin salts.

MARIA BREZEANU and IOANA AILINĂI

There are characterized two series of coordination compounds of Co(II) salts with cholin salts. The first series comprises compounds in which cholin cation stabilizes Co(II) complex anions of general formulae: $[\text{CoX}_4]^{2-}$. The second series includes compounds in which cholin ion acts as a cationic ligand. For the purpose to assign the probable structure of these compounds, their electronic spectra, have been recorded and in order to determine the binding manner of the different anions, their IR spectra have been recorded.

In this paper, which is a part of a larger one concerning the coordination ability of the alcoholamines and their derivatives, are shown the results of the synthesis and the characterization of a series of Co(II) complexes with cholin salts. On this occasion we have obtained coordination compounds types, namely, one in which the cholin cation, acting as ion in the ionization sphere, stabilizes a series of Co(II) complex anions and the second type of compounds, in which the cholin ion acts as cationic ligand (positively charged). Some of the obtained compounds are characterized by the existence of direct cobalt-metal bounds, namely: Co-Sn and Co-Hg, the two metals being in form of groups SnCl_3 , HgCl , respectively.

For acquiring of informations concerning the stereochemistry of the obtained compounds, their electronic spectra have been recorded and for establishing the function of different anions (such as SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), the IR spectra of the respective compounds have been recorded.

EXPERIMENTAL

a) Synthesis of Compounds.

1. $[\text{CoCl}_4] (\text{chol})_2$. To a very concentrated alcoholic solution of $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ is added an alcoholic solution of cholin chloride (molecular ratio $\text{Co}^{2+} : \text{cholin} = 1:2$). A blue coloured compound separated, (enough soluble in

alcohol, fewer in acetone) is filtered and washed with alcohol. The same compound is obtained if working with a molecular ratio Co^{2+} : cholin larger than 1:2.

Calculated: Co% 14.40 Cl% 34.66 N% 6.84

Found: 14.32 34.59 6.92

2. $[\text{CoCl}_3(\text{SnCl}_3)](\text{chol})_2$. Dissolve in water 0.25 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ add diluted hydrochloric acid till pH $\sim 2-3$, 0.9g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and cholin chloride in excess. The vividly blue coloured solution obtained in such a way is concentrated on a steam bath till nearly its drying. One obtains a light blue compound, which is taken again with acetone and then filtered.

Calculated: Co% 9.73 Sn% 19.82 Cl% 35.43 N% 4.63

Found: 9.10 19.70 35.10 4.93

3. $[\text{CoCl}_3(\text{HgCl})](\text{chol})_2$. Is obtained by adding of a concentrated cholin chloride aqueous solution to a cobalt chloride solution (0.25 g) acidulated with diluted hydrochloric acid, containing a small excess of HgCl_2 (0.57 g). Filter, wash with water and alcohol. It is a light blue coloured substance.

Calculated: Co% 9.63 Hg% 32.90 Cl% 23.25 N% 4.59

Found: 9.30 32.30 23.50 4.90

4. $[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{chol})_2$. To a concentrated aqueous cobalt chloride solution is added a small excess of solid NH_4SCN and an aqueous cholin chloride solution. It is separated a dark blue compound very soluble in water and alcohol. Filter and wash with alcohol.

Calculated: Co% 11.90 SCN% 46.68 N% 16.90

Found: 11.49 45.94 16.23

3. $\text{Co}(\text{chol})_3(\text{SO}_4)_2$. Dissolve 0.11 g CoSO_4 in minimum of water and add an aqueous cholin sulphate solution (molecular ratio Co^{2+} : cholin = 1:4). The solution obtained in this way is to be concentrated on a steam bath nearly till its drying and then taken again with alcohol. A crystalline, light pink compound is separated and then filtered and washed with alcohol.

Calculated: Co% 10.46 $\text{SO}_4\%$ 34.10 N% 7.45

Found: 10.45 34.25 7.12

6. $\text{Co}(\text{chol})_4(\text{NO}_3)_6$. Dissolve 0.12 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in minimum of water and add an aqueous cholin nitrate solution (molecular ratio Co^{2+} : cholin = 1:4). The pink coloured solution is concentrated on a steam bath nearly till the dry state and then taken again with alcohol and acetone. A pink-violet compound is separated, which is fine crystallized; it is filtered and washed with alcohol.

Calculated: Co% 6.96 N% 16.55

Found: 7.15 16.92

7. $\text{Co}(\text{chol})_5(\text{SCN})_4$. To a $\text{Co}(\text{SCN})_2$ solution (obtained through dissolving 0.2 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and 0.2 g KSCN in methanol and removing of KNO_3) add an aqueous cholin thiocyanate solution. The deep blue solution which is obtained in such a way, is to be concentrated on a steam bath nearly till its drying. To take again with alcohol, filter and wash with alcohol. By means of drying one obtains a pink crystallized substance.

Calculated: Co% 7.26 SCN% 28.58 N% 15.52

Found: 7.14 28.14 15.10

b) Electronic Spectra.

The electronic spectra were recorded at the room temperature using a spectrophotometer VSU 1, and as reference the magnesium oxide.

c) IR Spectra.

The IR spectra have been recorded by using potassium bromide disk technique and a spectrophotometer UR 20.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The first-characterized compounds, blue coloured, are that in which cholin acts as a cation in the ionization sphere, namely:

- (1) $[\text{CoCl}_4](\text{chol})_2$ (chol = $[(\text{CH}_3)_3 - ^+\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{OH}]$)
- (2) $[\text{CoCl}_3(\text{SnCl}_3)](\text{chol})_2$
- (3) $[\text{CoCl}_3(\text{HgCl})](\text{chol})_2$
- (4) $[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{chol})_2$

Between the stabilized complex anions in form of cholin salts, the ions $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ are reported in literature, of course as the salts of other cations.

The last two compounds to which it was assigned — based on the data we dispose in this moment — the above mentioned formulae, may represent new complex types, in which a direct binding Co-Hg, respectively Co-Sn is establishing.

From the second series, the following compounds have been characterized:

- (5) $\text{Co}(\text{chol})_3(\text{SO}_4)_2$
- (6) $\text{Co}(\text{chol})_4(\text{NO}_3)_6$
- (7) $\text{Co}(\text{chol})_5(\text{SCN})_4$

Unlike to the compounds from the first series, these last complexes have a pink colour, and according to the indications of IR spectra, they seem to contain cholin as ligand.

IR Spectra.

Recently the IR spectroscopy is more and more used to establish the function of a polyanion in a complex. It is known that a series of anions, such as SO_4^{2-} , ClO_4^- , etc, may be comprised in a complex, either as free ions or as ligands. In the last case they can act as mono-, bidentate or as bridged ligands.

The use of the IR spectroscopy to determine the function of such ligands in a complex, is based on the fact that through coordination the free ion symmetry is generally decreased, that is what determines, on the one hand, the splitting of the vibration modes degenerated in the free ion, and on the other hand, the appearance of some new vibrations interdicted before.

Nakamoto and his coworkers¹ have determined the differences in the IR spectra of the complexes, containing the SO_4^{2-} ion with different functions (ionic, mono- or bidentate). This criterion has been also used afterwards by other research workers, with the purpose to determine the manner in which the SO_4^{2-} ion is binded in different complexes.

From the examination of the IR spectra of $\text{Co}(\text{chol})_3(\text{SO}_4)_2$ compound in the range in which the absorption is assigned to the first two vibration modes (ν_3 and ν_4), one ascertains:

- a very strong band at 1139 cm^{-1} (ν_3) and
- a strong band at 625 cm^{-1} (ν_4).

The presence in these ranges of unique, no divided bands and also the absence of the absorption assigned to the ν_2 vibration mode, leads to the conclusion that the SO_4^{2-} ion maintains its T_d symmetry so that it is not coordinated.

Although it is expected that the absorption which is assigned to the ν_2 vibration mode will appear only in the complex compounds spectra in which the SO_4^{2-} ion acts as a ligand (mono- or bidentate), the absorption is observed also in the spectra of the considered compound. Identically as in other similar cases, this fact may be assigned to a lattice effect (to a perturbation determined by the crystalline field).

If, how it results from the IR spectral data, the SO_4^{2-} ions are not coordinated, it appears a difficulty in the formulation of this compound, in which for beginning, the cobalt is tricoordinated. The electronic spectra of this compound seems to indicate a tetrahedral configuration around the metallic ion. Such a surrounding would be realized only in the conditions in which the respective compound would be formulated as a dimer in which the oxygen atoms of two cholin radicals should be tricoordinated, realizing the binding between two cobalt ions.

The IR spectra of the $\text{Co}(\text{chol})_5(\text{SCN})_4$ compound, in the range in which the absorption is assigned to the vibration modes of the SCN ion ($\nu_{\text{C-S}}$, $\nu_{\text{C-N}}$ and ν_{NCS}) does not indicate the coordination of this ion by no one of its donor atoms and no the presence of these bridged groups. These data lead to the conclusion that the most probable formulation of this complex should be that in which the SCN ions are situated in the ionization sphere. This formulation is also confirmed by the possibility of the isolation of $\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{chol})_2$ compound.

As for the stereochemistry of this compound, the indicated formulation leads to coordination number of five, what seems to be in conformity with the electronic spectra.

If comparing the $\text{Co}(\text{chol})_5(\text{SCN})_4$ and $\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{chol})_2$ compounds, one ascertains an inversion in the functions of two ions, cholin and SCN^- . In the first compound, the cationic group functions as a ligand but SCN^- ion is situated in the ionization sphere; in the second compound the two groups function is inverting.

The two compounds clearly differ from one another; the difference is on the one hand determined by the nature of the ligand and on the other hand by their stereochemistry.

Electronic Spectra

The Co(II) forms complexes of very different stereochemistries, namely: tetrahedral, octahedral, plane-square and pentacoordinated.

The most complexes of this element possess a tetrahedral or octahedral configuration. The quantity of the complexes with plane-square structure is smaller.

So that it is well known for some d^n systems, for instance: d^7 (Co^{2+}) or d^8 (Ni^{2+}), the electronic spectra for different compounds seems to be enough characteristic to permit the assigning of the configuration to a certain compound.

On the basis of this correlation between the electronic spectra and the stereochemistry of a complex, we have tried to assign the configuration of obtained compound. The method is the most frequently used in the solving of such problems, namely, the comparison of the absorption spectra of the studied compound with the spectra of a compound having a known structure.

Thus, examining the absorption spectra of the blue compounds $[\text{CoCl}_4](\text{chol})_2$, $[\text{CoCl}_3(\text{SnCl}_3)](\text{chol})_2$, $[\text{CoCl}_3(\text{HgCl})](\text{chol})_2$ it results a perfect analogy not only in the general shape of the curve and in the band position but also in its fine structure. (fig. 1).

The very intense band observed in the absorption spectra of these compounds is assigned to spin permitted transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. Its fine structure is assigned to the spin-orbit coupling, which determines on the one hand

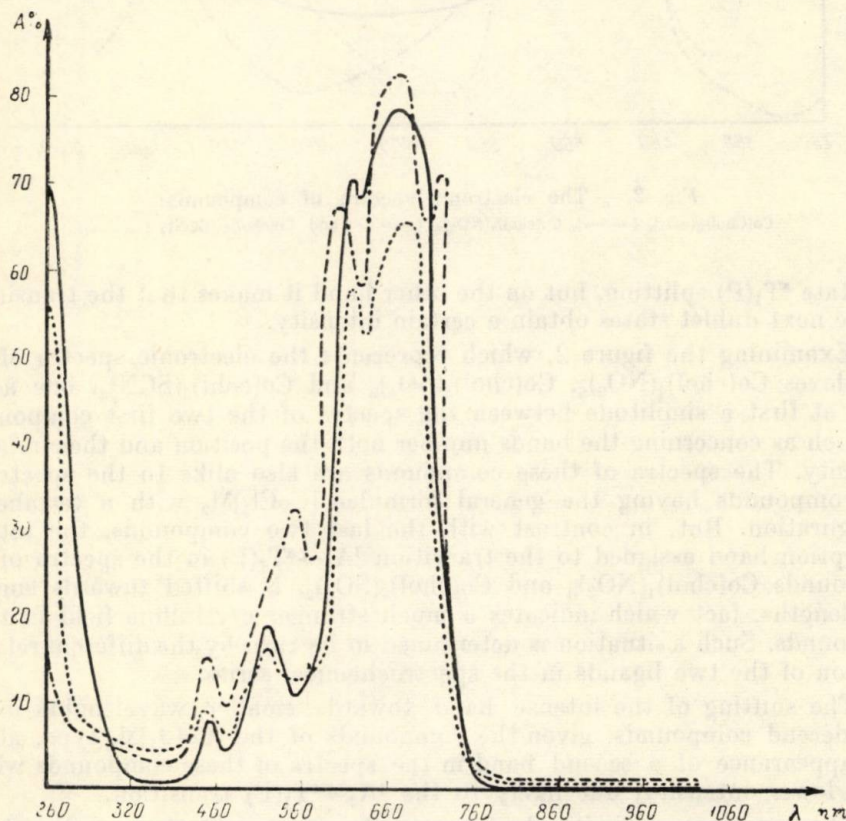


Fig. 1. — The electronic spectra of compounds:

$[\text{CoCl}_4](\text{chol})_2$ (---), $[\text{CoCl}_3(\text{SnCl}_3)](\text{chol})_2$ (—) and $[\text{CoCl}_3(\text{HgCl})](\text{chol})_2$ (.....)

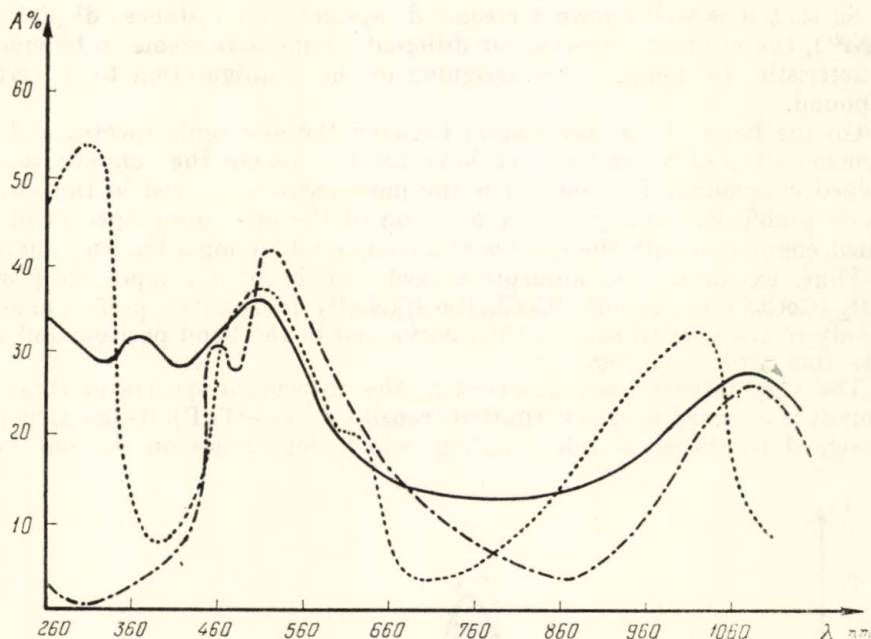


Fig. 2. — The electronic spectra of compounds:
 $\text{Co(Chol)}_3(\text{SO}_4)_2$ (—), $\text{Co(chol)}_4(\text{NO}_3)_6$ (---) and $\text{Co(chol)}_5(\text{SCN})_4$ (.....)

the state ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ splitting, but on the other hand it makes that the transitions to the next dublet states obtain a certain intensity.

Examining the figure 2, which represents the electronic spectra of the complexes $\text{Co(chol)}_4(\text{NO}_3)_6$, $\text{Co(chol)}_3(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Co(chol)}_5(\text{SCN})_4$, one ascertains at first a similitude between the spectra of the two first compounds, as much as concerning the bands number both the position and their relative intensity. The spectra of these compounds are also alike to the spectra of the compounds having the general formulae $[\text{CoCl}_4]\text{M}_2$ with a tetrahedral configuration. But, in contrast with the last two compounds, the intense absorption band assigned to the transition ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ in the spectra of the compounds $\text{Co(chol)}_4(\text{NO}_3)_6$ and $\text{Co(chol)}_3(\text{SO}_4)_2$ is shifted towards smaller wavelengths, fact which indicates a much stronger crystalline field in these compounds. Such a situation is determined in its turn by the different relative position of the two ligands in the spectrochemical series.

The shifting of the intense band towards smaller wavelengths in the considered compounds, given the compounds of the $[\text{CoCl}_4]\text{M}_2$ type, allows the appearance of a second band in the spectra of these compounds with a much lower intensity, due likely to the ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ transition.

The mentioned similitude between the spectra of the compounds $\text{Co(chol)}_4(\text{NO}_3)_6$ and $\text{Co(chol)}_3(\text{SO}_4)_2$ on the one hand between them as well as their similitude with the spectra of the $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ compounds, allows to

assign a tetrahedral structure to the first two compounds, as being the most probable structure.

The spectrum of $\text{Co}(\text{chol})_5(\text{SCN})_4$ in which three peaks appear, is considerably different against the spectra of $\text{Co}(\text{chol})_4(\text{NO}_3)_6$ and $\text{Co}(\text{chol})_3(\text{SO}_4)_2$ compounds, being generally difficult to explain in the terms of a tetrahedral configuration.

Based on the former mentioned correlation between the structure of a complex compound and its absorption spectrum, the observed difference between the spectra of the three compounds may be compatible with different stereochemistries for the compounds considered. On the basis of these data and also on the chemical composition itself and on the IR spectra, the most probable structure of $\text{Co}(\text{chol})_5(\text{SCN})_4$ compound seems to be a pentacoordinated one.

This fact is also confirmed by the similitude between the absorption spectrum of this compound and the spectra of certain Co(II) complexes for which it was determined a pentacoordinated structure by the means of X-ray analysis.²

Undoubtedly, the rigorous confirmation of the assigned structure for the compounds treated in this paper, may be obtained by the means of a structural X-ray analysis.

REFERENCES

- (1) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New-York, 1963, p. 161.
- (2) S. Yamada, *Coordin. Chem. Rev.*, 2, 1967, 83—112.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE ELEMENTELOR PĂMÎNTURILOR RARE CU LIGANZI DE TIP OXIACID

ELENA JERCAN și GR. POPA

În această lucrare s-au determinat, pe cale potențimetrică, constantele de stabilitate ale combinațiilor complexe a unor elemente ale pământurilor rare cu acid malic și acid tartric. S-au studiat de asemenea, mobilitățile electroforetice, stabilindu-se condiții experimentale, pentru diferențierea zonelor de electromigrare.

În vederea precizării condițiilor analitice necesare separării elementelor pământurilor rare sub formă de combinații complexe, ne-am propus un studiu potențimetric și electroforetic asupra combinațiilor de tip oxiacid și anume cu acidul malic și acidul tartric.

În literatura de specialitate există puține informații asupra stabilității combinațiilor complexe cu acidul malic, cercetări în special pe cale potențimetrică [1—5]. Spre deosebire de acestea, combinațiilor complexe cu acidul tartric li s-au acordat mai multă atenție. Interacția unor lantanide cu acidul tartric, în diverse raporturi, s-a studiat prin metoda solubilității sau pe cale potențimetrică [6—11], pe baza electromigrării [12—14] și cu ajutorul radioizotopilor [15—17].

Determinarea potențimetrică a constantelor de stabilitate.

Prin metoda potențimetrică s-au studiat combinațiile complexe cu acizii malic și tartric a următoarelor elemente ale pământurilor rare: lantan, praseodim, samariu, gadolinu și erbiu.

Pentru a obține valorile succesive ale constantelor de stabilitate ale acestor combinații complexe s-a folosit metoda Bjerrum [18].

Concentrațiile ionilor liganzi-acid malic și acid tartric- s-au calculat prin măsurătorile concentrațiilor ionilor de hidrogen, în celule de concentrații, folosind electrod de chinhidronă, după metoda propusă de Choppin [19] și după procedeul experimental folosit de Fronaeus-Choppin [20].

S-a lucrat cu soluții 5 mM de perclorat de element rar, obținute din oxizii de proveniență Johnson Matthey & Co. Limited Spectrographically standardised Substance. Pentru ajustarea tăriei ionice la 2,0 M s-a folosit NaClO_4 . Soluțiile de acid malic și de acid tartric (Riedel de Haen, p. a.) au

fost tamponate prin neutralizare parțială cu hidroxid alcalin. Pentru acidul malic s-a lucrat cu $C_L^0 = 125,0$ mM, $\delta = 1,0000$; iar pentru acidul tartric cu $C_L^0 = 248,67$ mM, $\delta = 1,0100$. S-au folosit electrozi de platină lucioasă.

Determinările s-au executat cu un potențiomtru tip PPTV-1, avind o baterie standard Weston.

Folosind indicațiile metodologice arătate, s-au determinat constantele de stabilitate, pentru două trepte de complexare ale combinațiilor complexe cu acid malic și acid tartric.

Pe baza datelor experimentale, au fost calculate valorile funcției de formare $\bar{n}$ și a concentrației în ligand liber $[L]$, care au permis trasarea curbelor de formare, prezentate în figurile (1) și (2).

Cu ajutorul curbelor obținute s-a efectuat apoi calculul constantelor de stabilitate, pentru cele două trepte de complexare. În tabela Nr. 1 se indică valorile obținute, după corectarea rezultatelor prin aproximații succesive.

În figurile (3) și (4), au fost trasate curbele de variație ale rapoartelor $\bar{n}/[L]$, în funcție de $[L]$, pentru aceleași date experimentale.

Se poate constata că intersecția curbelor de variație cu ordonata indică valorile primelor constante de stabilitate ale combinațiilor complexe studiate Tabela nr. 1 cuprinde atit valorile constantelor calculate (coloana-a), cit și cele determinate pe cale grafică (coloana-b). Intre cele două valori se observă o bună concordanță.

TABELUL Nr. 1

Constante de stabilitate ale combinațiilor complexe

Element	Acid malic			Acid tartric		
	Log. K_1		Log. K_2	Log. K_1		Log. K_2
	a	b		a	b	
La	3,68	3,74	2,46	3,24	3,28	1,79
Pr	3,79	3,84	2,52	3,44	3,48	1,99
Sm	3,87	3,92	2,58	3,48	3,52	2,04
Gd	3,89	3,95	2,61	3,52	3,56	2,09
Er	3,93	3,98	2,69	3,60	3,65	2,17

Deși condițiile de lucru nu sint ideale, deoarece s-a lucrat la o tărie ionică relativ mare, valorile constantelor de stabilitate sint comparabile cu rezultatele obținute prin tehnica titrării potențiometrice cu hidroxid alcalin.

Variația mobilităților electroforetice

Procedeul experimental folosit la determinările prin metoda electroforetică în medii stabilizate este următorul:

S-a lucrat cu un aparat de electroforeză Karl Zeiss Jena tip ERI-10, iar pentru stabilizarea zonelor s-a folosit hirtia cromatografică Whatman

nr. 1. Electrolitul de bază cuprindea acizii formatori de complex studiați-acidul malic și acidul tartric. Valoarea pH-ului a fost controlată cu un pH-metru Dr. Schwabe. S-a lucrat la o tărie ionică constantă ($\mu = 0,1$), corectată cu

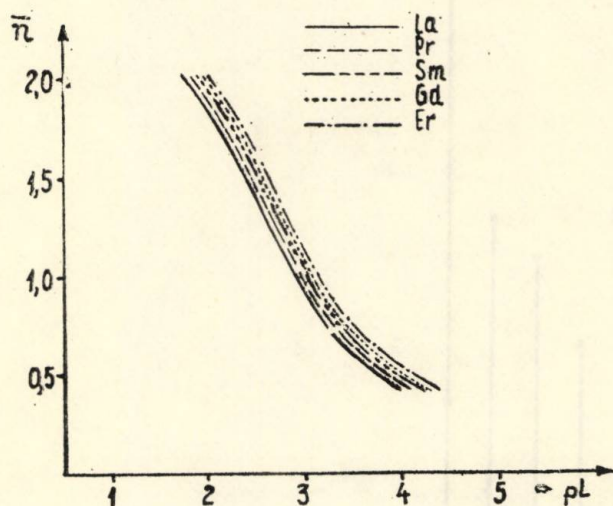


Fig. 1 Curbe de formare ale combinațiilor complexe cu acid malic.

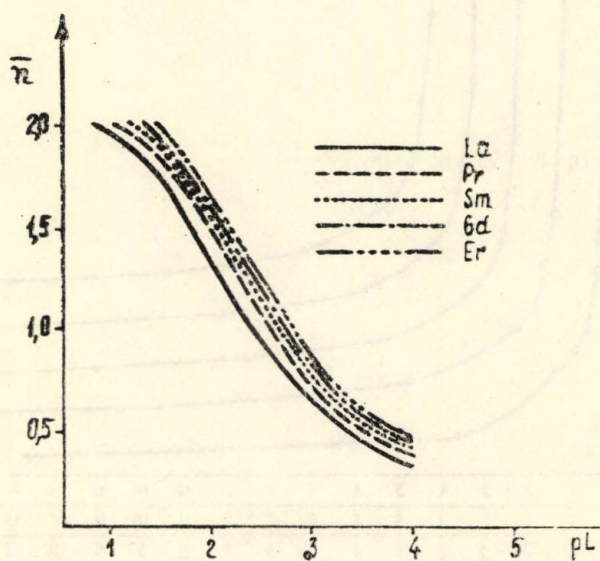


Fig. 2 Curbe de formare ale combinațiilor complexe cu acid tartric.

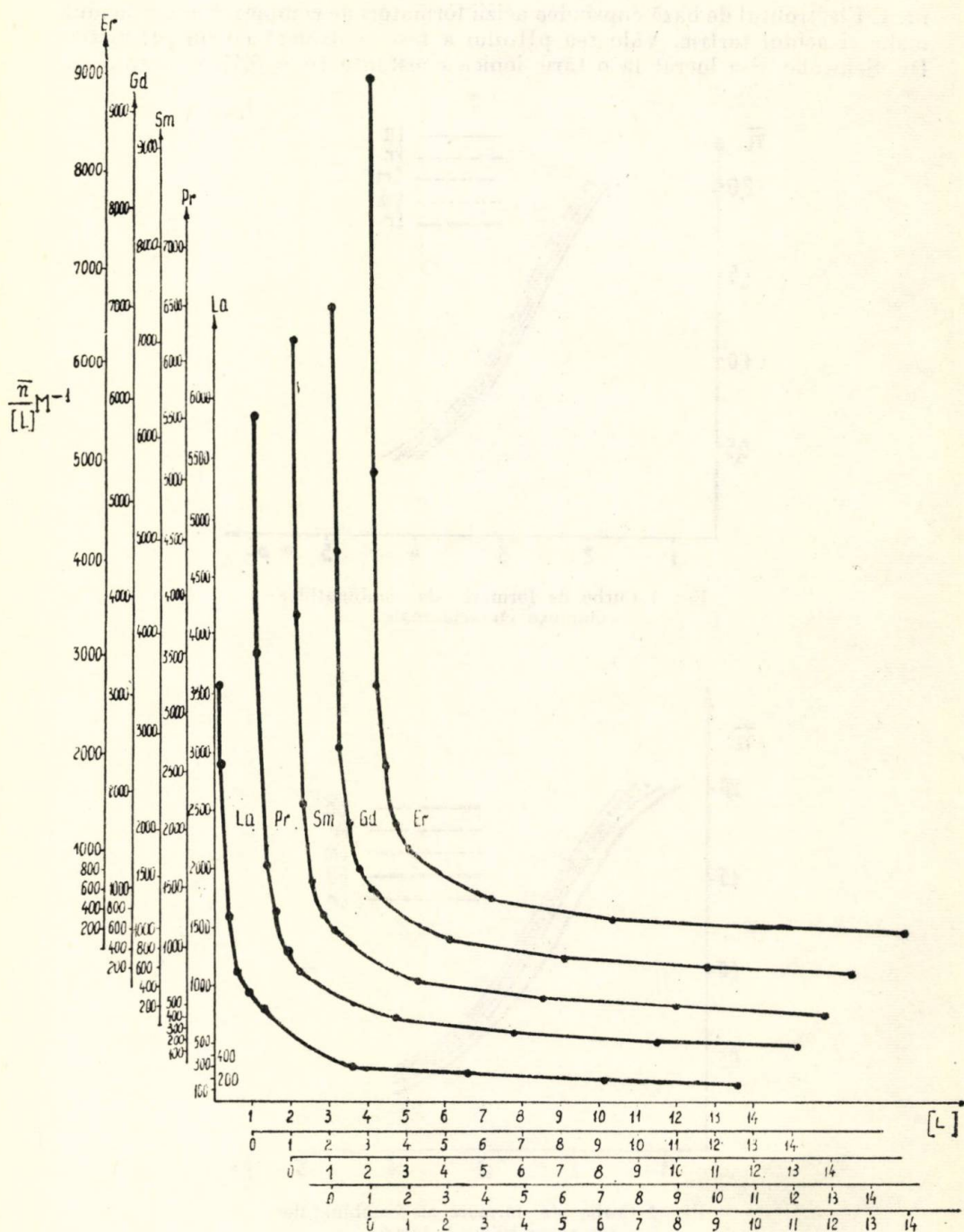


Fig. 3 $\bar{\eta}/[L]$ dependent de $[L]$ pentru combinațiile complexe cu acidul malic

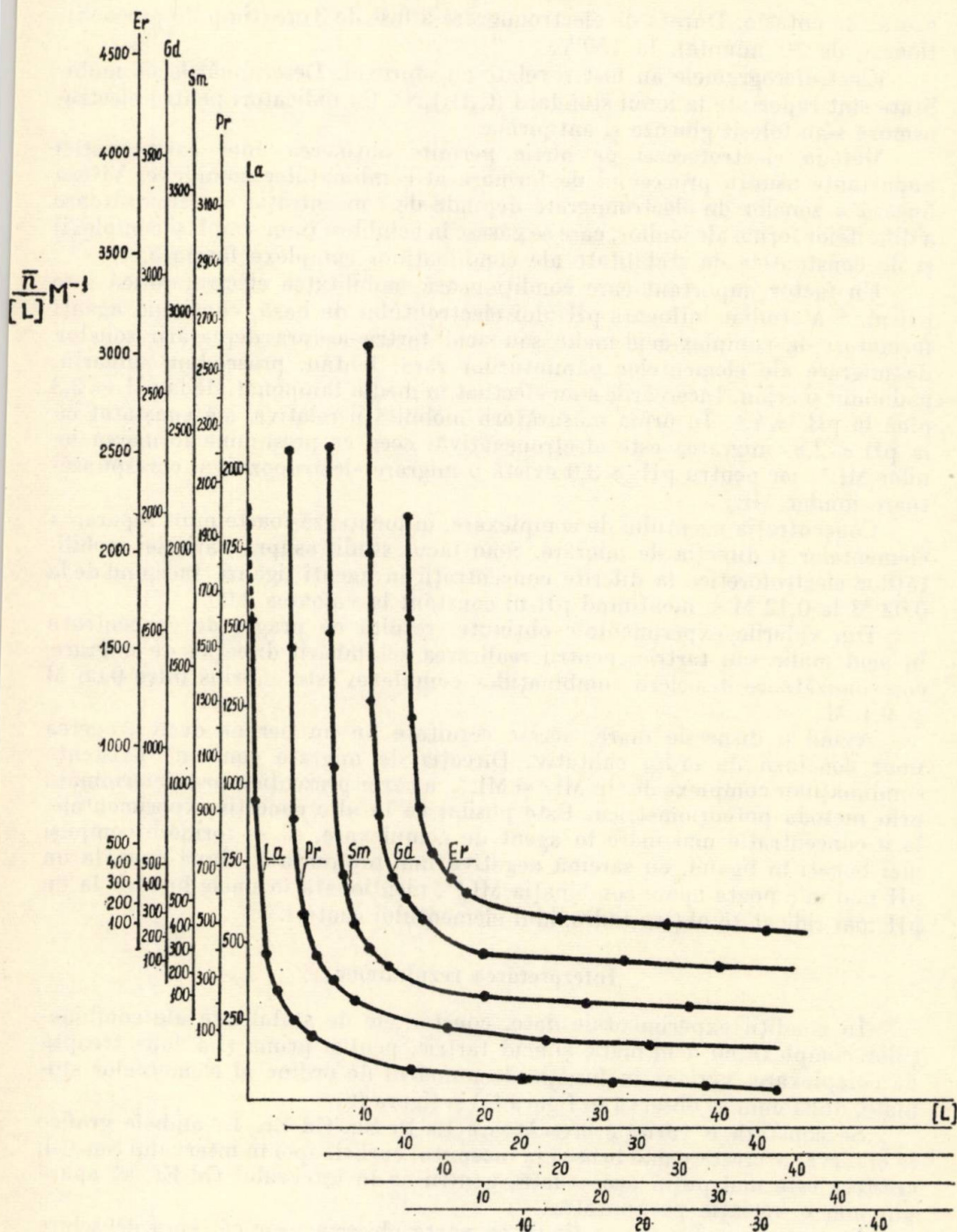


Fig. 4 $\bar{n}/[L]$ dependent de $[L]$ pentru combinațiile complexe cu acidul tartric.

azotat de potasiu. Durata de electromigrare a fost de 3 ore (timp de preconditionare de 30 minute), la 150 V.

Electroferogramele au fost revelate cu murexid. Determinările de mobilitate sînt raportate la ionul standard $(C_2H_5)_4N^+$. Ca indicatori pentru electroosmoză s-au folosit glucoza și antipirina.

Metoda electroforezei pe hîrtie permite obținerea unor caracteristici importante asupra procesului de formare al combinațiilor complexe. Viteza lineară a zonelor de electromigrare depinde de concentrația corespunzătoare a diferitelor forme ale ionilor, care se găsesc în echilibru (ioni simpli și complexi) și de constantele de stabilitate ale combinațiilor complexe formate.

Un factor important care condiționează mobilitatea electroforetică este pH-ul. S-a studiat influența pH-ului electrolitului de bază, conținînd agenți formatori de complex-acid malic sau acid tartric-asupra deplasării zonelor de migrare ale elementelor pămînturilor rare: lantan, praseodim, samariu, gadoliniu și erbiu. Incercările s-au efectuat în mediu tamponat, de la pH = 2,3 pînă la pH = 4,4. În urma măsurătorii mobilității relative, s-a constatat că la pH $\leq 2,8$, migrarea este electronegativă, ceea ce presupune formarea ionilor ML^+ ; iar pentru pH $\geq 3,0$ există o migrare electropozitivă, corespunzătoare ionilor ML_2^- .

Concentrația agentului de complexare, influențează foarte mult separarea elementelor și direcția de migrare. S-au făcut studii asupra variației mobilităților electroforetice la diferite concentrații în agenți liganzi, începînd de la 0,02 M la 0,12 M și menținînd pH-ul constant la valoarea 3,00.

Din valorile experimentale obținute, rezultă că pragul de concentrații în acid malic sau tartric, pentru realizarea schimbării direcției de migrare, corespunzătoare disocierii combinațiilor complexe, este cuprins între 0,08 M și 0,1 M.

Avînd o dispersie mare, aceste rezultate nu au permis decît tragerea unor concluzii de ordin calitativ. Direcția de migrare confirmă existența combinațiilor complexe de tip ML^+ și ML_2^- , a căror prezență a fost determinată prin metoda potențimetrică. Este posibil ca în alte condiții experimentale, la o concentrație mai mare în agent de complexare, să se formeze compuși mai bogați în ligand, cu sarcină negativă mai pronunțată; după cum, la un pH mai mic poate apare combinația ML^{2+} , menționată în unele lucrări; la un pH mai ridicat se obține hidroxidul elementului central.

Interpretarea rezultatelor

În condiții experimentale date, constantele de stabilitate ale combinațiilor complexe cu acid malic și acid tartric, pentru prima și a doua treaptă de complexare, variază în funcție de numărul de ordine al elementelor studiate, după cum se observă în figura (5) și figura (6).

Se constată o variație crescătoare La-Pr-Sm-Gd-Er. În ambele grafice se observă o creștere mai bruscă la începutul curbei, apoi în intervalul Sm-Gd, creștera este mai puțin accentuată, pentru ca în intervalul Gd-Er, să apară din nou o variație pronunțată.

Deasemenea, din aceste figuri se poate observa ușor că, spre deosebire de combinațiile complexe cu acidul tartric, stabilitatea celor corespunzătoare

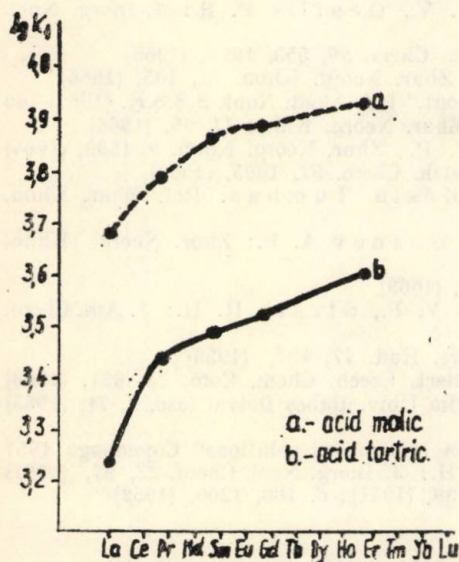


Fig. 5 Variația constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe de tip LnL^+ cu acid malic și acid tartric.

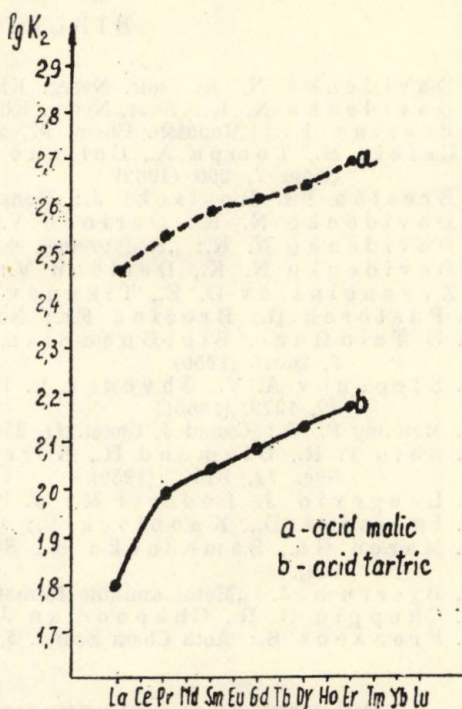


Fig. 6 Variația constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe de tip LnL_2 cu acid malic și acid tartric.

acidului malic este mai ridicată. Cu toată prezența celor două grupări oxidrilice în molecula acidului tartric, combinațiile complexe: LnTar^+ și LnTar_2^- , sînt mai puțin stabile, comparativ cu cele formate de acidul malic: LnMal^+ și LnMal_2^- , deși acest acid ligand cuprinde o singură grupare oxidrilică. Acest lucru duce la presupunerea că la formarea tartraților complexi participă doar o singură grupare oxidrilică, la fel ca la formarea malaților complexi. Stabilitatea mai mare a celor din urmă ar putea proveni din diferența constantelor de disociere ale acizilor malic și tartric.

Cu privire la posibilitățile analitice de separare ale elementelor pămînturilor rare, prin metoda electroforezei în medii stabilizate, folosind în electrolitul de bază ca agenți de complexare, acidul malic și acidul tartric, rezultatele sînt mai puțin satisfăcătoare decît în cazul altor complexanți. Considerăm însă că aplicarea metodei poate fi eficientă la separarea nu a unor elemente adiacente, ci a unor elemente dispartate, respectîndu-se condițiile experimentale stabilite pentru descompunerea parțială a combinațiilor complexe. Aceste condiții sînt legate de valoarea pH-ului și de concentrația în ligand, factori ce conduc la distanțarea zonelor de electromigrare.

BIBLIOGRAFIE

1. Davidenko N. K. Zhur. Neorg. Khim. 7, 2709, (1962)
2. Davidenko N. K.: Zhur. Neorg. Khim. 11, 1584, (1964)
3. Brezina Fr.: Monatsh. Chem. 97, 281, (1966)
4. Cefola M., Tompa A., Celiano A. V., Gentile P. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 290 (1962)
5. Brezina Fr. Rosiski J.: Monatsh. Chem. 96, 553, 1025, (1965)
6. Davidenko N. K.: Deribon V.: Zhur. Neorg. Khim. 11, 105, (1966)
7. Davidenko N. K.: „Redkozemel. element.“ Izd. Akad. Nauk S.S.S.R. (1964) 149
8. Davidenko N. K., Deribon V.: Zhur. Neorg. Khim. 11, 99, (1966)
9. Zvyangintsev O. E., Tikonov V. P.: Zhur. Neorg. Khim. 9, 1588, (1964)
10. Pastorek R., Brezina Fr.: Monatsh. Chem. 97, 1095, (1966)
11. U Tzin-Guan, Siui-Guan-Sian, Kăsiă Tumbao: Ref. Zhur. Khim. 7, 26046 (1960)
12. Stepanov A. V., Shvedov V. P., Roznov A. P.: Zhur. Neorg. Khim. 10, 1379, (1965).
13. Manning P. G.: Canad. J. Chem. 41, 2566, (1963)
14. Sato T. R., Diamond H., Norris V. P., Strain H. H.: J. Am. Chem. Soc. 74, 6154, (1952)
15. Langevin J., Lederer M.: J. Phys. Rad. 17, 497, (1956)
16. Imrisova D., Knoblock V.: Collect. Czech. Chem. Com. 28, 331, (1963)
17. Marcu Gh., Samochoka K.: Studia Univ. Babeș Bolyai fasc. 2, 71, (1965) Cluj.
18. Bjerrum J. „Metal ammine formation in aqueous solutions“ Copenhagen 1957
19. Choppin G. R., Chapporian J. H.: J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 97, (1961)
20. Fronaeus S.: Acta Chem Scand. 5, 139, (1951); 6, 100, 1200, (1952)

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ РЕДКИХ ЗЕМЛИ С ЛИДАНДАМИ ТИПА ОКСИКИСЛОТОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Потенциометрическим методом определены устойчивости комплексных комбинаций редких элементов: лантана, празеодима, самария, гадолиния и эрбия с двумя комплексообразующими агентами типа оксикислоты, а именно: яблочная кислота и винная кислота.

Так же, исследовались электрофоретические подвижности этих лантанидов в присутствии тех же лигандных анионов, которые находятся в фоне; устанавливаются экспериментальные условия для реализации максимальных удалений зон миграций электронов с целью аналитического разделения.

COMBINAISONS COMPLEXES DES ELEMENTS DES TERRES RARES AVEC DES LIGANDS DU TYPE OXYACIDE.

R É S U M É

Dans ce travail on a déterminé par voie potentiométrique les degrés des constantes de stabilité des combinaisons complexes avec l'acide malique et l'acide tartrique de certains éléments des terres rares. On a étudié aussi leur mobilité électrophorétique, en établissant des conditions expérimentales pour la réalisation de certains espacements des zones d'électromigration.

SINTEZA ȘI SPECTRELE ÎN INFRAROȘU ALE S-METIL- DERIVAȚILOR UNOR TIOAMIDE DIN SERIA FENILTIOACETAMIDEI

F. CORNEA și C. FULEA

Au fost sintetizați S-metil derivații *o*-toliltioacetamidei, 2,5-dimetilfeniltioacetamidei, difeniltioacetamidei și β -tetraliltioacetamidei, necunoscuți în literatură.

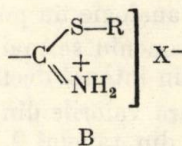
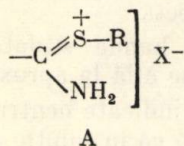
S-au înregistrat spectrele IR ale S-metil derivaților în domeniile 3500—2800 cm^{-1} și 1700—400 cm^{-1} , atât în pastilă de KBr cât și în soluție de CHBr_3 .

Comparând spectrele IR ale tioamidelor și ale S-metil derivaților corespunzători, se fac considerații asupra contribuției diferitelor vibrații în benzile caracteristice grupării funcționale tioamidice.

Tioamidele reacționează ușor cu iodura de metil conducând la compuși cristalini care sînt puțin stabili și sînt cunoscuți în literatura de specialitate sub denumirea de S-metil derivați sau derivați iodometilați ai tioamidelor. Alchilarea se produce și atunci cînd tioamidele se tratează cu sulfați de alchil sau alte halogenuri alchilice.

Primii compuși de acest tip au fost obținuți pornind de la tiouree și feniltioacetamidă (1), pentru ca această reacție să fie apoi aplicată la o serie de tioamide și derivați ai acestora (2—7). Totuși, în literatura de specialitate sînt descriși relativ puțini compuși de acest tip.

În ceea ce privește structura S-metil derivaților, s-a dovedit că gruparea alchilică este legată de atomul de sulf, sînt săruri și inițial li s-au atribuit două structuri posibile, reprezentate prin formulele A și B.



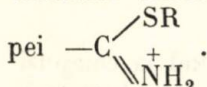
În funcție de poziția sarcinei electrice pozitive, acești compuși ar putea fi săruri de sulfoniu (A) sau săruri de imoniu (B).

Ținînd seama de distribuția electronică existentă în gruparea tioamidică, apare normal atacul electrofil al radicalului alchilic la sulf și deci formarea unei sări de imoniu.

Argumente în sprijinul acestei formulări se aduc și pe baza spectrelor IR ale acestor compuși. J. D. Goulden atribuie acestor derivați structura reprezentată prin formula B, deoarece în spectrul IR al acestor compuși lipsește frecvența caracteristică grupării $C=S$ (considerată de autor ca fiind situată la $1300-1400\text{ cm}^{-1}$) dar apare în schimb o bandă caracteristică situată la aproximativ 1580 cm^{-1} , care este atribuită grupării $\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}\text{<}$.

Cercetările efectuate ulterior asupra spectrelor IR ale S-metil derivaților tioamidelor (4—7) vin în sprijinul afirmației lui Goulden, în plus au arătat că banda situată la $670-680\text{ cm}^{-1}$ se datorește vibrației legăturii $S-CH_3$. K.A. Jensen și P.H. Nielsen (7) au cercetat spectrele IR ale unui mare număr de tioamide și derivați ai acestora, preocupându-se printre altele și de efectul pe care îl aduce S-alchilarea asupra benzilor caracteristice tioamidelor, aducând tot odată o serie de completări importante în ceea ce privește complexitatea benzilor și modul în care se fac atribuirile.

Analizând spectrele IR ale S-metil derivaților obținuți de noi, corespunzători *o*-toliltioacetamidei II, 2,5-dimetilfeniltioacetamidei III, difeniltioacetamidei IV, și β -tetraliltioacetamidei V, comparativ cu spectrul S-metil derivatului feniltioacetamidei I (care a fost determinat), am constatat prezența frecvențelor caracteristice compușilor de acest tip în toate cazurile. Bineînțeles, există și unele deosebiri între valorile frecvențelor, care se datoresc efectului steric și electronic exercitat de diferiții radicali, asupra gru-



De asemenea, comparind spectrele IR ale S-metil derivaților menționați cu acelea ale tioamidelor corespunzătoare (8) se pot trage concluzii asupra efectului pe care îl aduce alchilarea la atomul de sulf, se pot face unele considerații asupra naturii benzilor, a contribuției diferitelor vibrații la benzile caracteristice.

Domeniul $3500-2800\text{ cm}^{-1}$. În acest domeniu S-metil derivații cercetați prezintă o bandă largă de absorbție, foarte intensă, situată la aproximativ 2900 cm^{-1} . Pentru compușii IV și V, după cum se observă din tabelul 1, această frecvență este deplasată spre valori ceva mai mari, respectiv 2940 și 2935 cm^{-1} . Această bandă se poate atribui vibrației νNH_2 simetrice și asimetrice, prin analogie cu vibrația νNH_3 din sărurile aminelor-aproximativ 3020 cm^{-1} -(9) bineînțeles această analogie nu poate fi perfectă.

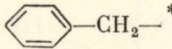
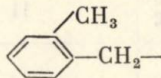
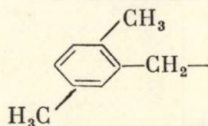
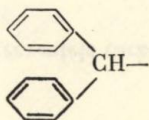
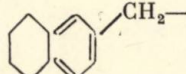
Tot în acest domeniu se mai găsește o bandă situată la aproximativ 3160 cm^{-1} , mai puțin intensă decît cea care se află la aproximativ 2910 cm^{-1} .

Dacă se compară valorile din tabelul 1, indicate pentru domeniul $3400-2800\text{ cm}^{-1}$, cu cele din tabelul 2, se constată că în soluție are loc o deplasare a absorbției spre valori ceva mai mari pentru banda intensă și spre valori ceva mai mici pentru banda mai puțin intensă. Pentru unii compuși deplaseările sînt foarte mici, ca de exemplu pentru I, prima bandă și V, a doua bandă.

Comparind pe de altă parte spectrele S-metil derivaților determinate în pastilă de KBr cu acelea ale tioamidelor corespunzătoare, se constată o

TABELUL Nr. 1

Frecvențele caracteristice în spectrele IR ale unor S-metil derivați de tipul $R-C \begin{smallmatrix} S-CH_3 \\ + \\ NH_2 \end{smallmatrix} I^-$ date în cm^{-1} (în pastilă de KBr)

R		3400—2800		1650—1600	1600—1250		1250—900	900—500		500—400	
		$\nu \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$		$\delta \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	1600—1450	1450—1250	NH_2 C—N	900=700	700=500	NCS	S—CH ₃
					C—N cuplat cu C—C	C—N cuplat cu NH ₂		NCS	S—CH ₃		
I		3125	2910	1590	1530	1320 1281	975 955	765 725	675 512	462	450
II		3160	2900 2970	1625	1530	1322 1277	985 970	775 760	667 565		440
III		3165	2900 2970	1620	1530	1322 1282	990 970	735 720	667 552		450
IV		3165	2940	1622	1535	1335 1250 1270	990 970	755 730	680 562	465	
V		3155	2935	1628	1540	1322 1275	985 971	725	655 535		

* În tabel sînt indicate valorile din spectrul efectuat de noi și nu cel din literatură (7).

TABELUL Nr. 2

Frecvențele caracteristice în spectrele IR ale unor S-metil derivați de tipul $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{S}-\text{CH}_3 \\ + \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \text{I}^-$ date în cm^{-1} (soluție de CHBr_3)

	3400—2800		1700—1600	1600—1500		1250—900	900—500		500—400
	νNH_2			1600—1450	1450—1250		900—700	700—500	
				C—N cuplat cu C—C	C—N cuplat cu NH ₂		NH ₂	NCS	
I*	3115	2950	1665	1535	1322 1280	973	725 760	—	—
II	3130 3025	2970	1660	1535	1322 1270	975	752 772	—	—
III	3130	2955	1662	1535	1322 1280	975	735	—	—
IV	3150 3020	2970	1655	1530	1322 1280	980	750	—	—
V	3125	2942	1650	1535	1325 1275	970	730	—	—

* În literatură nu este dat spectrul în soluție.

deosebire netă a alurii spectrelor în acest domeniu, ca o consecință a modificării electronice și geometrice a grupării amino în S-metil derivați.

În general absorbția în acest domeniu este puțin discutată în literatură.

Domeniul $1650-1600\text{ cm}^{-1}$. Frecvențele situate în acest domeniu corespund vibrației de deformare a

grupării $=\text{NH}_2^+$. Comparativ cu tioamidele se constată o micșorare a intensității benzii, fără a avea loc în general și o deplasare a acesteia. Pentru S-metil derivatul feniltioacetamidei și difeniltioacetamidei am observat totuși o deplasare a valorii maximumului de absorbție din acest domeniu cu aproximativ 30 cm^{-1} spre valori mai mici.

K.A. Jensen și P.H. Nielsen arată că prin S-alchilare această bandă se deplasează spre frecvențe mai mari, fapt care este considerat ca un argument în sprijinul cuplării vibrației δNH_2 și νCN . În multe din cazurile studiate chiar de acești autori, se constată că poziția maximumului din acest domeniu se menține aceeași ca și în cazul tioamidelor corespunzătoare, iar în unele cazuri se constată chiar o deplasare spre valori mai mici ale frecvenței, fapt pe care l-am observat și noi la S-metil derivații menționați.

Dacă se compară spectrele acestor compuși determinate în pastilă de KBr cu cele determinate în soluție de CHBr_3 , se constată că în soluție are loc o deplasare a absorbiției din acest domeniu spre valori mai mari.

Domeniul $1600-1450\text{ cm}^{-1}$. În acest domeniu al spectrului apare iarăși deosebirea dintre tioamide și S-metil derivații corespunzători. În spectrul S-metil derivaților dispare,

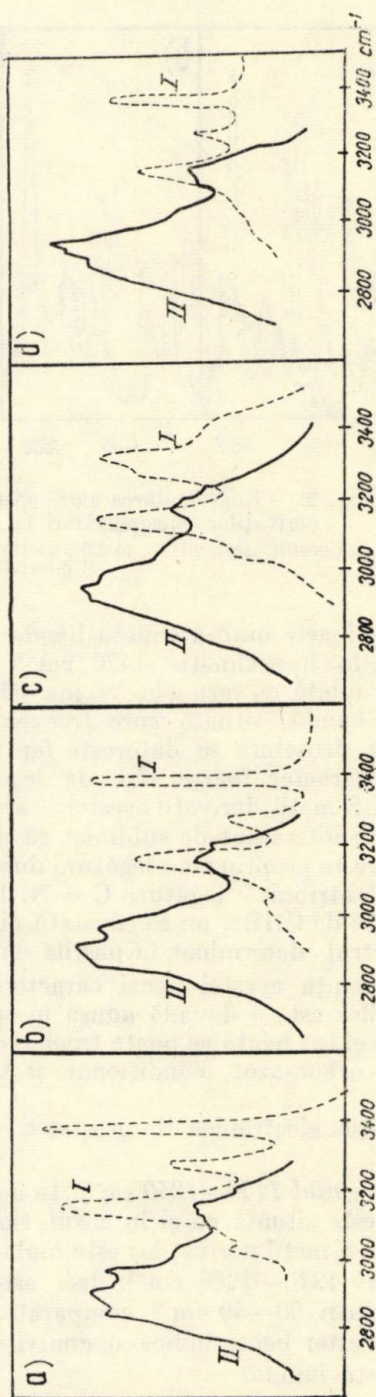


Fig. 1. — Reprezentarea alurii spectrelor IR ale tioamidelor I și S-metil derivaților corespunzători II, în domeniul $3400-2800\text{ cm}^{-1}$;

a) o-toliltioacetamida; b) 2,5-dimetilfenil-tioacetamidă; c) difeniltioacetamidă; d) β-tetraliltioacetamidă

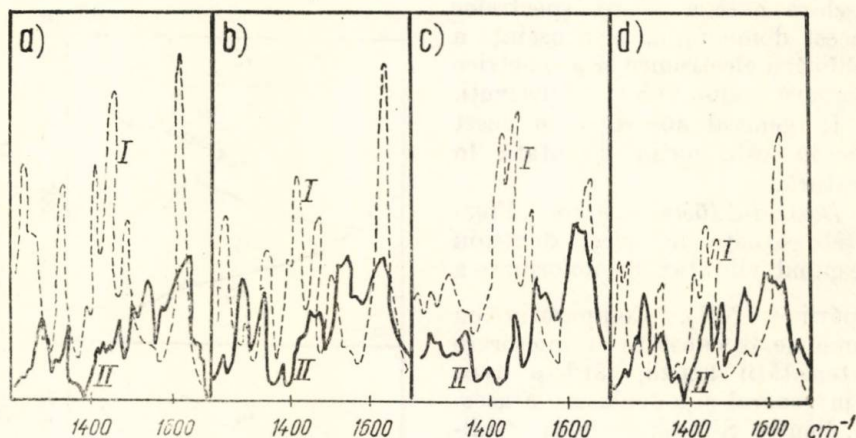


Fig. 2. — Reprezentarea alurii spectrelor IR ale tioamidelor I și S-metil derivaților corespunzători II, în domeniul $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$;

a) otoliltioacetamidă; b) 2,5-dimetilfeniltioacetimidă; c) difeniltioacetamidă; d) β -tetraliltioacetamidă.

sau este foarte mult atenuată banda de absorbție caracteristică tioamidelor, situată la aproximativ 1420 cm^{-1} , care este atribuită vibrației legăturii C—N cuplată cu grupele vecine CH_3 , CH_2 sau CH . În locul acesteia apare o altă bandă, situată spre frecvențe mai mari, la aproximativ 1530 cm^{-1} . Această deosebire se datorește faptului că în tioamide legătura carbon-azot are un caracter foarte slab de legătură dublă datorită conjugării $p\pi$, pe cind în S-metil derivații acestora, are caracter accentuat de legătură dublă.

Este interesant de subliniat că nici în S-metil derivați, legătura carbon-azot nu este propriu zis o legătură dublă, se observă că nu se ajunge la valoarea normală atribuită legăturii $\text{C}=\text{N}$. În acest domeniu, în spectrul determinat în soluție de CHBr_3 nu se constată nici o deplasare a frecvențelor comparativ cu spectrul determinat în pastilă de KBr.

Prezența acestei benzi caracteristice (1530 cm^{-1}) în spectrele S-metil derivaților este o dovadă adusă în sprijinul structurii reprezentată prin formula B și tot odată se poate trage o concluzie asupra caracterului de legătură dublă carbon-azot, condiționat și de influența naturii radicalului asupra

distribuției electronice din gruparea $\text{—C} \begin{matrix} \text{SR} \\ \text{NH}_2^+ \end{matrix}$.

Domeniul $1450\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. În acest domeniu, în spectre apar două benzi. Prima este situată ca și în cazul tioamidelor între $1320\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ însă în spectrul S-metil derivaților este mult mai puțin intensă, iar a doua, este situată între $1270\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$, deci este deplasată spre frecvențe mai mari cu aproximativ $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$, comparativ cu cea din spectrul tioamidelor. Deplasarea acestei benzi indică o contribuție a vibrației legăturii carbon-azot și la această bandă.

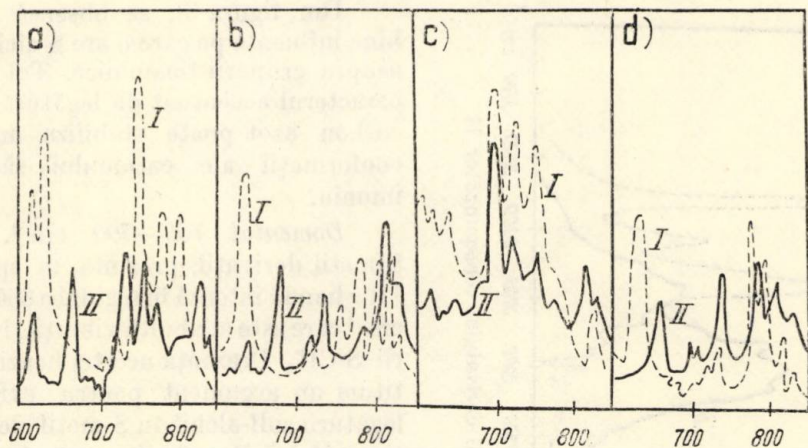


Fig. 3. — Reprezentarea alurii spectrelor IR ale tioamidelor I și S-metil derivaților corespunzători II, în domeniul $900-600\text{ cm}^{-1}$;

a) o-toliltioacetamidă; b) 2,5-dimetiltioacetamidă; c) difeniltioacetamidă; d) β -tetraliltioacetamidă.

K.A. Jensen și P.H. Nielsen arată că prima bandă din acest domeniu, este deplasată spre frecvențe mai mari datorită S-alchilării comparativ cu cea din spectrul tioamidelor, fapt pe care noi nu l-am constatat decît pentru S-metil derivatul difeniltioacetamidei. Pentru ceilalți derivați valorile sînt apropiate de acelea ale tioamidelor corespunzătoare. De asemenea, în spectrul tiobenzamidei S-alchilate, indicat în literatură, nu se constată nici o deplasare a benzii menționate. În spectrul determinat în soluție de CHBr_3 poziția benzilor este situată în aceleași limite ca și în spectrul determinat în pastilă de KBr.

Domeniul $1250-900\text{ cm}^{-1}$. Toți S-metil derivații cercetați de noi, prezintă în spectrul IR o bandă de absorbție puțin intensă, situată între $970-990\text{ cm}^{-1}$, valoare apropiată de cea din spectrul tioamidelor care prezintă însă o bandă intensă. Scăderea intensității acestei benzi în cazul S-metil derivaților se poate explica prin faptul că mișcarea de legănare a grupei NH_2 este frînată cînd crește caracterul de legătură dublă al legăturii carbon-azot. Nici în acest domeniu nu se constată o deplasare a absorbției în soluție.

Domeniul $900-700\text{ cm}^{-1}$. Acest domeniu este mai bogat în benzi, datorate pe de o parte grupei CSNH_2 , iar pe de altă parte, nucleului benzenic substituit. Comparînd spectrele tioamidelor cu acelea ale S-metil derivaților corespunzători, se poate face foarte ușor deosebirea între cele două categorii de benzi. Benzile care se datoresc nucleului benzenic rămîn practic neschimbate ca poziție și intensitate, pe cînd celelalte, sînt mai puțin intense comparativ cu cele corespunzătoare tioamidelor și tot odată deplasate spre valori mai mici ale frecvenței (substanțele I, II, III).

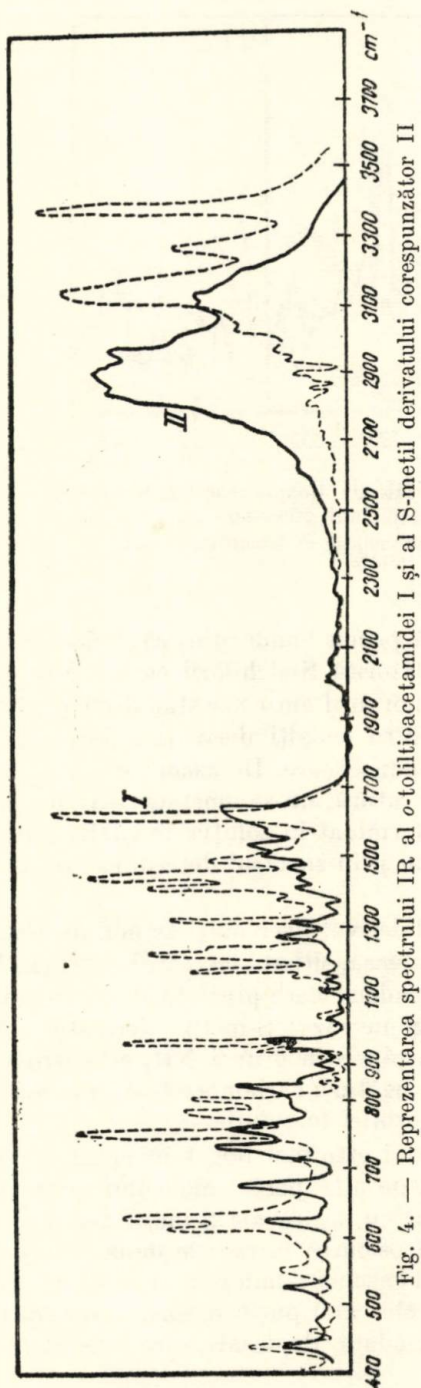


Fig. 4. — Reprezentarea spectrului IR al *o*-tolilthioacetamidei I și al *S*-metil derivatului corespunzător II

Din figura 3, se observă foarte bine influența pe care o are *S*-alchilarea asupra grupării tioamidice. Tot odată caracterul accentuat de legătură dublă carbon azot poate stabiliza anumite conformații ale cationului sării de imoniu.

Domeniul 700—500 cm^{-1} . Toți *S*-metil derivații, prezintă în spectrul IR o bandă intensă în regiunea 660—680 cm^{-1} care este atribuită vibrației legăturii S-CH_3 . Prezența acestei benzi constituie un argument pentru existența legăturii sulf-alchil în *S*-metil derivații tioamidelor. Benzile situate în domeniul 500—400 cm^{-1} sînt atribuite de asemenea grupei SCN.

Din figura 4, se observă cu ușurință modificarea pe care o aduce *S*-alchilarea în structura tioamidelor. În spectrul IR această modificare se traduce prin deplasarea unor benzi caracteristice, dispariția unora sau scăderea intensității altora. Se poate trage de asemenea o concluzie asupra complexității benzilor datorite grupei SCN.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Sinteza *S*-metil derivaților. *S*-metil derivații se obțin prin dizolvarea tioamidei în benzen anhidru și adăugarea unui exces de iodură de metil; soluția se ține la frigider citeva zile. *S*-metil derivații se separă sub forma unor cristale albe, frumoase; se filtrează, se spală cu benzen anhidru, nu necesită recristalizare. Se usucă la vacuum pe clorură de calciu. Se lucrează cu substanțele proaspăt preparate datorită instabilității lor.

În tabelul 3 sînt indicate punctele de topire și rezultatele analizei de sulf.

TABELUL Nr. 3

SUBSTANȚA	P.t. °C	%S	
		Calculat	Găsit
I *	140—141	10,92	11,93
II	137—138	10,42	10,86
III	159—160	9,96	9,50
IV	178—179	8,64	8,93
V	200—201	8,96	9,38

* În literatură (1) se indică p.t. 138—139 C

Spectrele IR. Spectrele IR ale S-metil derivaților s-au înregistrat cu ajutorul unui aparat UR 20, în regiunile $3500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ și $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, atit în pastilă de KBr (2 mg substanță/800 mg KBr) cit și în soluție de CHBr_3 (în concentrație de aproximativ 0,01 M), folosind o cuvă de 0,16 mm.

3-III-1969

Catedra de chimie organică
Facultatea de chimie
Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

- 1) A. Bernthsen: Ann. 192, 1, 56, (1878); 197, 341 (1879).
- 2) P. Chabrier și S. H. Renard: Compt. Rend 230, 1673 (1950).
- 3) D. A. Peak și F. Stansfield: J. Chem. Soc. 1952, 4067.
- 4) J. D. Goulden: J. Chem. Soc. 1953, 997.
- 5) P. Reynaud, R. C. Moreau și N. H. Thu: Compt. Rend. 253, 1968 (1961)
- 6) R. Guépet, P. Piganiol, A. Carayon-Gentil și P. Chabrier: Bull. Soc. Ch. France 1965, 224.
- 7) K. A. Jensen și P. H. Nielsen: Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966)
- 8) F. Cornea și C. Fulea: Analele Univ. Buc.-sub tipar.
- 9) M. Avram și Gh. D. Mateescu: Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în Chimia Organică. Editura Tehnică, București 1966, 384

СИНТЕЗ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРА S — МЕТИЛ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ ТИОАМИДОВ СЕРИИ ФЕНИЛТИОУКСУСНОГОАМИДА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были синтезированы метил производные o-толилтиоуксусногоамида, 2,5 — диметил-фенилтиоуксусногоамида, дифенилтиоуксусногоамида и β — тетраилтиоуксу с ногоамида, не указанные в литературе.

Инфракрасные спектра S — метил производных были сняты в областях 3500 — 2800 cm^{-1} и 1700 — 400 cm^{-1} , в таблетках KBr и в растворах.

В спектрах всех исследованных веществ находятся полосы около 670 — 680 cm^{-1} приписанные колебанию связи S — CH_3 и около 1530 — 1540 cm^{-1} , приписываемые группировке

$\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}\text{<}$ то что подтверждает структуру имонновой соли.

Из сравнения инфракрасных спектров тиаамидов и S — метил производных, делаются соображения на вклад разных колебаний в характеристических полос тиаамидной группировке.

LA SYNTHÈSE ET LES SPECTRES IR DE S-METHYL DERIVÉS DE QUELQUES THIOAMIDES DE LA SÉRIE DE PHENYL-THIOACETAMIDE

R É S U M É

On a synthétisé les S-méthyl dérivés de o-tolylthioacétamide, 2,5-diméthylphenylthioacétamide, diphenylthioacétamide et β -tetralylthioacétamide, substances qui ne sont pas connues dans la littérature de spécialité.

On a enregistré les spectres IR des S-méthyl dérivés mentionnés dans les domaines 3500—2800 cm^{-1} et 1700—400 cm^{-1} , tant en pastille de KBr que en solution de CHBr_3 .

La présence d'une bande située approximatif à 670—680 cm^{-1} qui est attribuée à la liaison S- CH_3 et la bande située à 1530—1540 cm^{-1} qui est attribuée au groupement $\text{C}=\text{N}$, sont des arguments en faveur de la structure de sel d'imonium, qui peut être attribuée à ces composés.

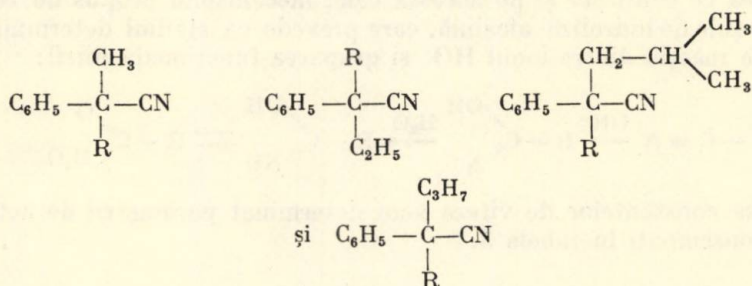
On fait une comparaison entre les spectres IR des thioamides et les spectres IR de leurs S-méthyl dérivés et on fait des considérations en ce qui concerne la contribution de différentes vibrations dans les bandes caractéristiques du groupement thioamidique.

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI NITRILILOR

Hidroliza alcalină a unor nitrili terțiari derivați de la butil fenilacetonitril

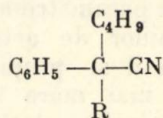
DINU ZĂVOIANU și FLOREA COCU

Într'o serie de lucrări (1, 2, 3, 4), s-a studiat comportarea la hidroliza alcalină a unor serii de nitrili terțiari de tipul:



S-a constatat că în seriile de reacție corespunzătoare nitrilor terțiari au loc interacțiuni specifice de natura sterică sau inductivă între radicalul R și restul moleculei fiecărui termen al seriei. Din datele cinetice s-au calculat parametri de activare și s-a observat ca acești parametri variază liniar pentru fiecare serie de reacție pentru cazul cînd radicalul R este n-alchilic. Asupra variației entalpiei de activare și entropiei de activare acționează în funcție de natura radicalului R fie efectul de volum, fie efectul de inhibiție sterică sau polară a solvătării.

În continuarea preocupărilor noastre privind hidroliza alcalina a nitrililor în scopul stabilirii unor relații între structura și reactivitatea lor, în lucrarea de față se urmărește comportarea la reacția de hidroliză alcalină a seriei de nitrili terțiari derivați de la butil fenilacetonitril, avînd formula generală:



în care

R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₃H₇(i), C₄H₉(sec), C₃H₁₁(i). și C₆H₅CH₂

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută (5), rezultatele fiind consemnate în tabelele 1—2, coloanele având următoarea semnificație:

t — timpul exprimat în ore;

x — cantitatea de amoniac degajat la momentul t , exprimată în moli/l;

$a - x$ — concentrația de nitril, exprimată în moli/l;

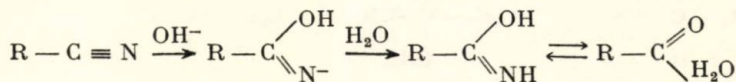
$b - x$ — concentrația de potasu izoamilic, exprimată în moli/l;

k_2 — constanta de viteză a reacțiilor de ordinul II, calculată după ecuația:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

Discutarea rezultatelor

Examinând datele cinetice cuprinse în tabelele 1 și 2, se constată ca reacția de hidroliză alcalină a seriei de nitrili terțiari derivați de la butil fenilacetone nitril se desfășoară după mecanismul reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă și pe această cale, mecanismul propus de Remick pentru reacțiile de hidroliză alcalină, care prevede că stadiul determinant al reacției este reacția dintre ionul HO^- și gruparea funcțională nitril:



Pe baza constantelor de viteză s-au determinat parametrii de activare, care sînt consemnați în tabela 3.

Influența substituenților n-alchilici

Examinînd datele cinetice din tabela 3, se observă, în cazul nitrililor care au în poziția alfa fata de gruparea funcțională nitril radicali n-alchilici, o scădere a constantelor de viteză și o creștere a energiei de activare, comparativ cu nitrilul de referință, butil metil fenilacetone nitrilul. Excepția o prezintă numai termenul cu radical n-butyl, pentru care constantele de viteză prezintă o ușoară creștere, energia de activare scăzînd corespunzător. Scăderea constantelor de viteză observată la nitrili studiați se datorește complicării structurii moleculei nitrililor în apropierea centrului de reacție, complicate care depinde de numărul de atomi de carbon al substituentului din poziția alfa, precum și de natura interacțiunilor acestuia cu grupările de atomi vecine.

Dacă se urmărește variația parametrilor de activare din tabela 3 se constată creșterea valorilor entropiilor de activare și entalpiilor de activare pentru termenii cu radicalii etil și propil, probabil din cauza inhibiției sterice a solvării care este mai mare în starea de tranziție decît în starea inițială a reacției de hidroliză alcalină. Pentru termenii cu radicalii n-butyl și n-amil, valorile entropiilor de activare și entalpiilor de activare prezintă o scădere față de termenul de referință, butil metil fenilacetone nitrilul,

TABELUL Nr. 1

Hidroliza seriei butil fenilacetnitrilului la 99,8°C.

 $a = 0,2480$ moli/l; $b = 0,9980$ moli/l

Butil metil fenilacetnitril		Butil etil fenilacetnitril		Butil propil fe- nil acetnitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0131	1	0,0019	1	0,0025
1,5	0,0219	2	0,0039	2	0,0051
2	0,0277	2	0,0048	3	0,0077
2,5	0,0330	4	0,0058	3,5	0,0087
3	0,0378				

 $k_{\text{mediu}} = 0,058 \pm 0,01$
l/mol.h; $k_{\text{mediu}} = 0,007 \pm 0,01$
l/mol.h; $k_{\text{mediu}} = 0,010 \pm 0,01$
l/mol.h;

Dibutil fenil acetnitril		Butil amil fenilacetnitril		Butil izopropil fenilacetnitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,75	0,0120	0,5	0,0029	0,33	0,0022
1,5	0,0255	1	0,0059	0,58	0,0043
2,25	0,0371	1,5	0,0098	1	0,0083
3	0,0478	2	0,0122		
		2,5	0,0146		

 $k_{\text{mediu}} = 0,071 \pm 0,01$
l/mol.h; $k_{\text{mediu}} = 0,024 \pm 0,01$
l/mol.h; $k_{\text{mediu}} = 0,0005 \pm 0,01$
l/mol.h;

Butil sec-butil fenilacetnitril		Butil izoamil fenilacetnitril		Butil benzil fenil acetnitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
3	0,0039	0,5	0,0058	0,5	0,0052
5	0,0058	1	0,0120	1	0,0105
7	0,0072	1,5	0,0177	1,5	0,0153
9	0,0092	2	0,0235	2	0,0201
		2,5	0,0301	2,5	0,0244
		3	0,0354		

 $k_{\text{mediu}} = 0,046 \pm 0,01$
l/mol.h; $k_{\text{mediu}} = 0,050 \pm 0,01$
l/mol.h; $k_{\text{mediu}} = 0,042 \pm 0,01$
l/mol.h;

TABELUL Nr. 2

Hidroliza seriei butil fenilacetoneitrilului la 117°C
 $a = 0,2480$ moli/l; $b = 0,9980$ moli/l

Butil metil fenilacetoneitril		Butil etil fenilacetoneitril		Butil propil fenil acetoneitril	
t,h	x	t,h	x	t,h	x
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0083	1	0,0097	0,5	0,0045
0,5	0,0161	1,5	0,0129	1	0,0081
0,75	0,0234	2	0,0166	1,5	0,0097
1	0,0297	2,5	0,0199		
		3	0,0231		
$k_{\text{mediu}} = 0,134 \pm 0,01$ l/mol · h;		$k_{\text{mediu}} = 0,035 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,031 \pm 0,01$ l/mol.h;	

Dibutil fenil acetoneitril		Butil amil fenilacetoneitril		Butil izopropil fenilacetoneitril	
t,h	x	t,h	x	t,h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0178	0,25	0,0028	2	0,0016
0,75	0,0269	0,5	0,0055	4	0,0032
1	0,0346	0,75	0,0074	6	0,0048
1,25	0,0414	1	0,0092	8	0,0064
1,5	0,0468				
$k_{\text{mediu}} = 0,149 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,042 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,0032 \pm 0,01$ l/mol.h;	

Butil sec-butil fenilacetoneitril		Butil izoamil fenilacetoneitril		Butil benzil fenilacetoneitril	
t,h	x	t,h	x	t,h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0035	0,5	0,0150	0,25	0,0059
2	0,0074	1	0,0290	0,5	0,0123
3	0,0110	1,5	0,0393	0,75	0,0178
4	0,0145	2	0,0466	1	0,0230
5	0,0181			1,25	0,0275
				1,5	0,0315
$k_{\text{mediu}} = 0,015 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,118 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,097 \pm 0,01$ l/mol.h;	

TABELUL Nr. 3

Nitrilul	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ l/mol · h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ l/mol · h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H_{\text{kcal/mol}}^{\neq}$	$\Delta S_{\text{u-e}}^{\neq}$
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,058	0,134	14	13,2	—44
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,007	0,035	27,5	26,7	—13
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,010	0,031	19,1	18,3	—34
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	0,071	0,149	12,6	11,8	—49
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$	0,024	0,042	9,4	8,6	—59
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	0,0005	0,0032	31,4	30,6	— 7
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,005	0,015	18,6	17,8	—38
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	0,050	0,118	14,5	13,7	—44
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,042	0,097	14,1	13,3	—45

scădere care poate fi atribuită limitării libertății de mișcare a radicalilor legați de centrul reacție în stare de tranziție mai mult decît în starea inițială a reacției de hidroliză alcalină.

Influența substituenților ramificați

Dacă se examinează constantele de viteză la termenii care prezintă substituenți ramificați în poziția alfa față de centrul de reacție, se observă în cazul izopropil butil fenilacetonitrilului o scădere marcată a constantelor de viteză și o creștere a energiei de activare. Parametrii de activare, entropia de activare și entalpia de activare prezintă valori crescute ceea ce indică o libertate mare de mișcare a radicalului izopropil lucru care provoacă o inhibiție puternică a solvării sterice a centrului de reacție. Această comportare a radicalului izopropil a fost pusă în evidență și în cazul seriei nitrililor terțiari derivați de la izobutil fenilacetonitril (3).

În cazul termenului cu radicalul sec-butil se observă o scădere substanțială a parametrilor de activare față de parametrii de activare ai termenului cu radicalul izopropil. Astfel, entropia de activare scade cu aproape 31 unități. Aceasta scădere este rezultatul unei limitări puternice a libertății de mișcare a radicalului sec-butil în urma interacțiunii cu radicalii vecini, interacțiune care are drept urmare o pierdere mare de mișcări interne ale moleculei nitrilului în procesul activării. Pierderea mare de mișcări interne favorizează însă solvatarea mărind stabilitatea stării de tranziție (6,7,8) și, implicit, micșorează entalpia de activare. Compararea comportării la hidroliza a nitrililor cu radicalii izopropil și sec-butil scoate în evidență influența puternică a modificărilor în împiedecarea sterică a mișcării radicalilor legați de centrul de reacție asupra reactivităților acestor nitrili. Constantele de viteză mult mai mari pentru termenul cu radical sec-butil se datoresc unei limitări puternice a libertății de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție, limitare care nu are în cazul izopropil butil fenilacetonitrilului, din cauza dimensiunilor mai reduse ale radicalului izopropil (fig 1 și 2).

Saltul care se produce la trecerea de la radicalul izopropil la secbutil în seria nitrililor terțiari poate fi atribuit limitării rotirii libere a radicalului sec-butil în jurul legăturii $C\alpha - C\beta$ produsă de forțele de repulsie de nelegătură (9), dintre aceștia și radicalii voluminoși vecini, avînd ca efect micșorarea împiedecării sterice produsă de acest radical. Importanța rotirii libere a acestor radicali în jurul legăturii $C\alpha - C\beta$ pentru hidroliza alcalină a nitrililor a fost stabilită și pe altă cale de unul dintre noi (100). Termenul cu radical izoamil are aceeași comportare ca și sec-butilul.

Influența substituenților care conțin un nucleu aromatic

În această serie de nitrili terțiari s-a studiat un singur nitril cu nucleu aromatic și anume benzil butil fenilacetonitrilul. Constantele de viteză și parametrii de activare indică influența inductivă slabă și influența sterică puternică care acționează asupra reactivității nitrilului la hidroliza alcalină. Valorile scăzute ale entropiei de activare și entalpiei de activare arată existența unei inhibiții sterice a solvării centrului de reacție mai mare în starea

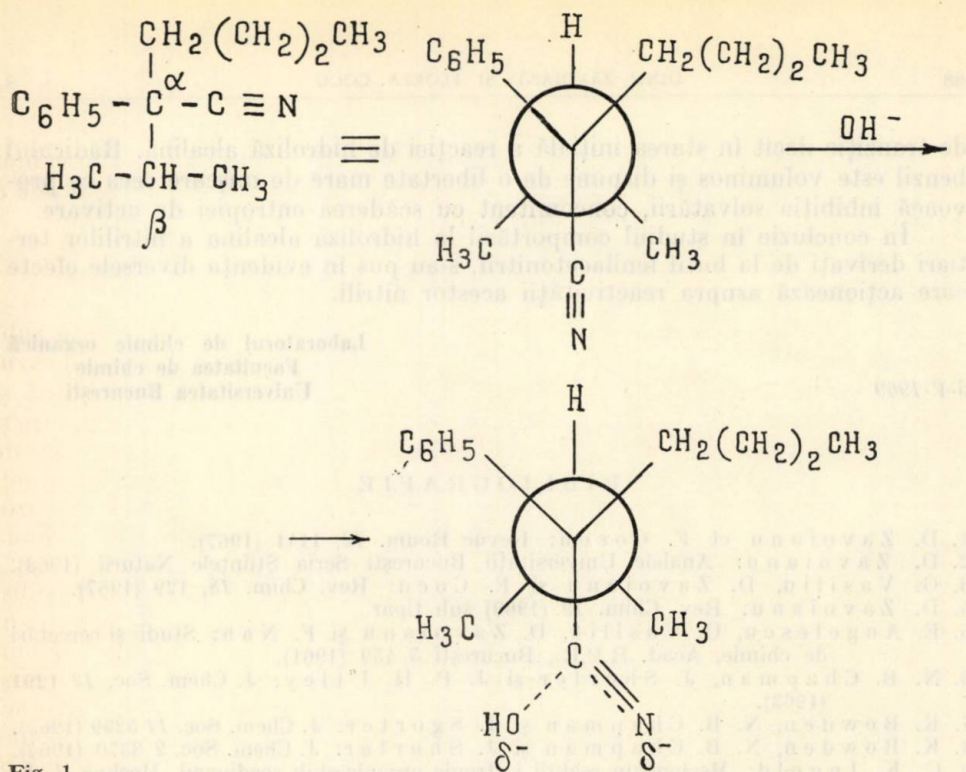


Fig. 1

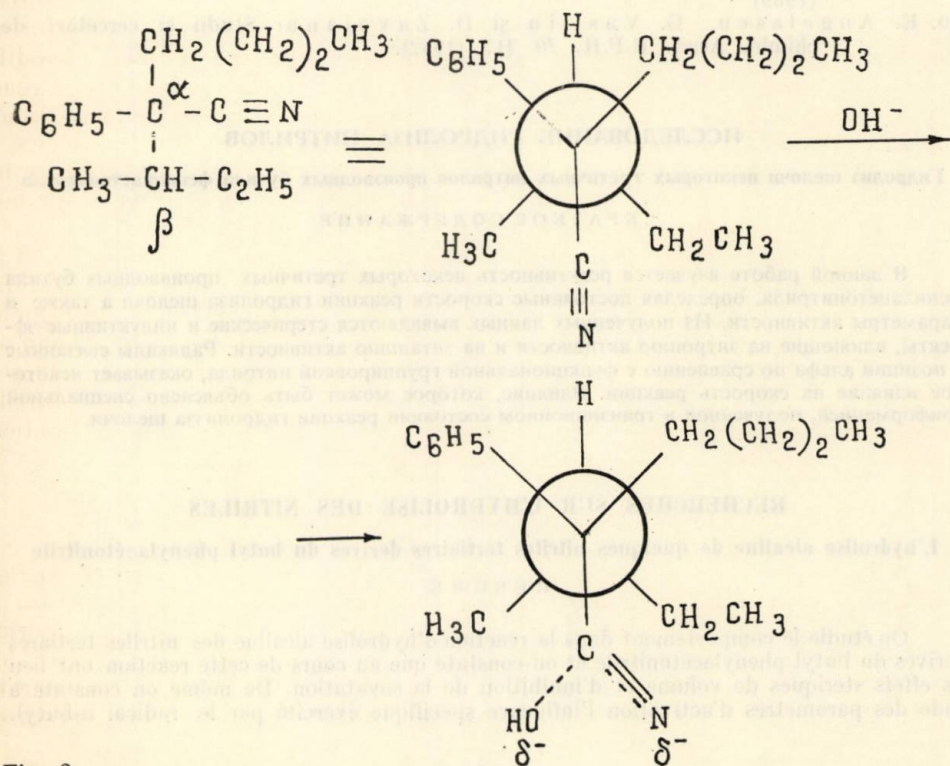


Fig. 2

de tranziție decît în starea inițială a reacției de hidroliză alcalină. Radicalul benzil este voluminos și dispune de o libertate mare de mișcare ceea ce provoacă inhibiția solvării, concomitent cu scăderea entropiei de activare.

În concluzie în studiul comportării la hidroliza alcalină a nitrililor terțiari derivați de la butil fenilacetnitril, s-au pus în evidență diversele efecte care acționează asupra reactivității acestor nitrili.

Laboratorul de chimie organică
Facultatea de chimie
Universitatea București

5-V-1969

BIBLIOGRAFIE

1. D. Zavoianu et F. Cocou: *Revue Roum.* 12, 1141 (1967).
2. D. Zavoianu: *Analele Universității București Seria Științele Naturii* (1968).
3. G. Vasiliu, D. Zavoianu și F. Cocu: *Rev. Chim.* 18, 129 (1967).
4. D. Zavoianu: *Rev. Chim.* 19 (1969) sub tipar
5. E. Angelescu, G. Vasiliu, D. Zavoianu și F. Nan: *Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., București* 3 459 (1961).
6. N. B. Chapman, J. Shorter și J. P. H. Utley: *J. Chem. Soc.* 12 1291 (1963).
7. K. Bowden, N. B. Chapman și J. Shorter: *J. Chem. Soc.* 11 5239 (1963).
8. K. Bowden, N. B. Chapman și J. Shorter: *J. Chem. Soc.* 9 3370 (1964).
9. C. K. Ingold: *Mechanismul reacțiilor stromie organiceskih soedinenii, Moskva, I. L.* (1959)
10. E. Angelescu, G. Vasiliu și D. Zavoianu: *Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R.* 10 317 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА НИТРИЛОВ

Гидролиз щелочи некоторых третичных нитрилов производных бутила фенилацетонитрила

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе изучается реактивность некоторых третичных проивводных бутила фенилацетонитрила, определяя постоянные скорости реакции гидролиза щелочи а также и параметры активности. Из полученных данных выявляются стерические и индуктивные эффекты, влияющие на энтропию активности и на энталпию активности. Радикалы связанные в позиции альфа по сравнению с функциональной группировкой нитрила, оказывает некоторое влияние на скорость реакции. Влияние, которое может быть объяснено специальной конформацией, полученной в транзиционном состоянии реакции гидролиза щелочи.

RECHERCHES SUR L'HYDROLISE DES NITRILES

L'hydrolise alcaline de quelques nitriles tertiaires derives du butyl phenylacétonitrile

R É S U M É

On étudie le comportement dans la réaction d'hydrolise alcaline des nitriles tertiaires dérivés du butyl phenylacétonitrile et on constate que au cours de cette reaction ont lieu les effets steriques de volume et d'inhibition de la sovatation. De même on constate à laide des parametres d'activation l'influence spécifique exercité par le radical n-butyl.

COMPUȘI ORGANICI AI TITANULUI (IV) II. ALKOXICLORODERIVAȚI AI TITANULUI

D. NEGOIU și ANGELA KRIZA

S-au sintetizat doi noi compuși organici ai titanului, tricolorura de tetrahidrofurfuroxititan și diclorura de ditetrahidrofurfuroxititan sub formă de pulberi foarte higroscopice și hidrolizabile.

Tendința $TiCl_4$ de a reacționa cu alcoolii a fost amplu sutidată, aceasta concretizându-se în numărul foarte mare de lucrări consacrate esterilor acidului ortotitanic. Acești compuși de tipul $Ti(OR)_4$ au ridicat numeroase probleme în ceea ce privește obținerea și studierea proprietăților lor. În prezent se pot distinge o serie de metode de obținere cu oarecare aplicabilitate generală dar problema studierii lor este mult mai dificilă, fapt care a dus la un număr relativ mic de lucrări consacrat acestui capitol și mai cu seamă la un număr mic de ortotitanați studiați, în special derivați de la alcoolii cu număr mic de atomi de carbon.

Tetratlorura de titan formează cu alcoolii în afară de ortotitanați, o serie de derivați halogenați de forma $(RO)_n TiCl_{4-n}$ unde $n = 1, 2, 3$. Numărul comparativ mic de halogenoalkoxiderivați sintetizați este o consecință a dificultăților de obținere. De remarcat că s-a obținut seria completă de cloroalkoxititanați numai pentru cazul alcoolilor etilic ^(1,2), normal și izopropilic ⁽³⁾, normal și izobutilic ⁽⁴⁾.

Ca metodă de sinteză pentru clorurile de alcoxititan de forma amintită mai sus pot fi menționate: înlocuirea grupărilor alcoolice în alchilortotitanați prin halogen, acțiunea alcoolilor asupra halogenurilor de alcoxititan, acțiunea tetraclorurii de titan asupra ortotitanaților și în sfârșit reacția directă dintre alcool și tetraclorură de titan.

G. P. Lucinschi ⁽⁵⁾ studiind reacția $TiCl_4$ cu fenolii și derivați ai fenolului a obținut tricolorura de feniloxititan, iar pentru cazul paraclorfenolului și orto și para-nitrofenolului diclorurile de diariloxititan. Cauza pentru care unii fenoli în reacția cu $TiCl_4$ pot substitui un singur atom de clor iar în alte cazuri doi atomi de clor nu a fost studiată.

J.S. Jennings, W. Wardlaw și J. R. Vay ⁽²⁾ au studiat acțiunea directă a $TiCl_4$ asupra unor alcoolii simplii obținând diclorurile de dialcoxititan sub formă de compuși dublii, iar cu un exces foarte mare de $TiCl_4$ s-a sintetizat tricolorura

de etoxititan. Prin aceeași metodă A.N.Nesmeianov și colaboratorii⁽⁶⁾ au obținut de la o serie de alcooli simplii trihalogenurile respective.

Pel linia unor cercetări anterioare⁽⁷⁾ în prezenta lucrare ne-am propus obținerea unor derivați halogenați ai ortotitanatului alcoolului tetrahidrofurfurilic. Ținând seama de faptul că alcoolul tetrahidrofurfurilic este greu volatil și deci posibilitatea de purificare a produșilor obținuți prin distilare este practic imposibilă am recurs la reacția directă a alcoolului cu tetraclorura de titan. Într-adevăr prin încălzirea alcoolului tetrahidrofurfurilic cu un exces de zece ori mai mare de TiCl_4 am reușit să obținem ca singur produs al reacției triclo-rura de tetrahidrofurfuroxititan. Sinteza în aceste condiții fiind dificilă am recurs la folosirea, ca mediu de reacție, a unui solvent inert ca benzen, cloroform, sau tetraclorură de carbon, ceea ce a permis folosirea unui exces mic de TiCl_4 . Este important ca soluția de alcool să se adauge la soluția de TiCl_4 și nu invers. Amestecul de reacție se refluixează pe baie de apă câteva ore până încetează degajarea de acid clorhidric.

Pentru obținerea diclorurii de difurfuroxititan am folosit tot reacția directă dintre alcoolul tetrahidrofurfurilic și TiCl_4 de data aceasta cu un exces mare de de alcool. Încercarea de a obține diclorura prin distilarea la presiune redusă a produsului obținut nu a dat rezultate.

Folosind ca mediu de reacție un solvent inert și un mic exces de alcool tetrahidrofurfurilic am reușit să separăm din amestecul de reacție diclorura de difurfuroxititan liberă de alcool.

Obținerea $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$

Aparatura folosită este formată dintr-un balon cu patru gaturi prevăzut cu agitator, refrigerent de refluxare la care se atașează un tub cu P_2O_5 , pilnie picătoare. Prin unul din gaturi se poate face legătura cu trompa de vid, care permite extragerea HCl degajat în timpul reacției. Instalația trebuie înzestrată cu toate accesoriile necesare împiedecării pătrunderii aerului umed. Solvenții și alcoolul tetrahidrofurfurilic trebuie să fie riguros anhidrii.

După eliminarea aerului din instalație cu un curent de azot purificat și uscat se pun în balon 32 ml TiCl_4 în 50 ml CCl_4 anhidră. Cu ajutorul pilniei picătoare, sub răcire și agitare, se adaugă în picătură 18 ml alcool tetrahidrofurfurilic în CCl_4 . Apare un precipitat galben deschis și are loc o puternică degajare de HCl . Se lasă să revină la temperatura camerei, se pune pe baie de apă și se refluzează cca. două ore până încetează degajarea de HCl . După răcire produsul obținut se filtrează și se spală de câteva ori cu CCl_4 în atmosferă de azot. Se usucă la vid pe P_2O_5 . Randamentul produsului este de 91% iar rezultatul analizelor este:

	TiO_2	Cl	C
Găsit:	31,10%	41,11%	23,63%
Calculat:	31,33%	41,70%	23,53%

Triclorura de tetrahidrofurfuroxititan este o substanță solidă de culoare alb-gălbui hidrosopică. Punctul de topire în capilar este de 150—153°C cu descompunere. Se dizolvă repede în apă dând o soluție clară iar în mediu slab alcalin hidrolizează puternic. Este insolubilă în benzen, cloroform, tetraclorură de carbon, eter etilic.

Obținerea $TiCl_2 (C_5H_9O_2)_2$

În aparatura descrisă în experiența anterioară, în condiții rigurose anhidre, în atmosferă de azot, la 20 ml alcool tetrahidrofurfurilic în 30 ml CCl_4 sau benzen se adaugă sub agitare 10 ml $TiCl_4$. Se refluxează pe baia de apă pînă nu se mai degajă HCl. Substanța solidă formată se reia cu benzen anhidru, se agită cca o oră și apoi se filtrează repede, se spală de cîteva ori cu benzen, sub atmosferă de azot. Se usucă la vid pe P_2O_5 . Randamentul este de 88% iar rezultatele analizelor sînt:

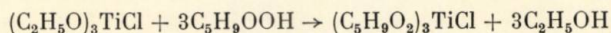
	TiO_2	Cl	C
Găsit:	24,55%	22,65%	36,13%
Calculat:	24,87%	22,10%	37,40%

Diclorura de ditetrahidrofurfuroxititan este o substanță de culoare alb-gălbui, higroscopică. Punctul de topire în capilar este de 128—130°C. Se dizolvă repede în apă dînd o soluție clară și hidrolizează în mediu slab alcalin. Se solvă în alcool etilic, alcool tetrahidrofurfurilic și foarte puțin în eter etilic.

Datorită faptului că sînt extrem de higroscopici și insolubili în solvenți obișnuiți acești doi alcoxiloroderivați ai alcoolului tetrahidrofurfurilic nu au putut fi studiați.

Monohalogenurile de trialkoxititan sînt mai dificil de obținut în comparație cu di și trihalogenurile. S-au obținut monohalogenuri de alcoxititan de la cîteva alcooli inferiori prin acțiunea clorurii de acetyl și de benzoil sau al clorhidratului de piridină asupra alkilortotitanatilor⁽²⁾. Metoda comportă stadii dificile. De asemenea presupune o distrugere a legăturii Ti-OR din alkilortotitanatul obținut din $TiCl_4$ și alcool, pentru a se reface legătura inițială Ti-Cl, ceea ce nu este tocmai logic.

Mai comodă se pare a fi calea transesterificării în care monohalogenura de trialkoxititan a unui alcool inferior se tratează cu un exces de alcool cu punct de fierbere ridicat. Pornind de la aceste indicații am încercat să obținem clorura de tritetrahidrofurfuroxititan prin acțiunea alcoolului tetrahidrofurfurilic în exces asupra clorurii de trietoxititan conform reacției:



Clorura de trietoxititan a fost obținută⁽⁸⁾ prin interacția alcoolului etilic cu $TiCl_4$ în prezența piridinei.

Un amestec de 4 g $(C_2H_5O)_3TiCl$ și 10 ml alcool tetrahidrofurfurilic se refluxează o oră. Se trece amestecul într-un balon Cleisen și se distilă la vacum alcoolul etilic rezultat din reacție. Se mai adaugă 10 ml alcool tetrahidrofurfurilic dar în continuare n-a mai rezultat alcool etilic. Alcoolul etilic distilat nu conține clor ceea ce dovedește că nu a avut loc o înlocuire a clorului prin gruparea $C_5H_9O_2$. Pentru îndepărtarea excesului de alcool tetrahidrofurfurilic se continuă distilarea pe baie de ulei. La 98 — 100°C a distilat alcoolul tetrahidrofurfurilic iar conținutul balonului a devenit brun și vîscos. Nu s-a putut separa prin distilare și nici prin recristalizare clorura de tritetrahidrofurfuroxititan. Rezidiul conține 22,40% titan față de 20,66% cit ar corespunde teoretic compusului $(C_5H_9O_2)_3TiCl$.

BIBLIOGRAFIE

1. A. N. Nesmeianov, E. M. Brainina și R. H. Freidlina: Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R., 94, 249 (1954).
2. J. S. Jennings, W. Wardlaw, J. R. Vay: J. Chem. Soc., 637 (1936).
3. A. N. Nesmeianov, R. H. Fredlina și O. V. Nogina; Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1037 (1952).
4. S. Minami și T. Ishino, Kogyo Kakaku Zasshi, 60, 1406 (1957). C.A., 53, 14811.
5. G. P. Lutschinsky: Z. anorg. und allgem. chem. 225, 321, (1935).
6. A. N. Nesmeianov, O. V. Noghina și R. H. Freidlina: Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. 6, 1037, (1952).
7. D. Negoiu și Angela Kriza: Anal. Univ. București, 16, 123 (1967).
8. O. V. Noghina, R. H. Freidlina și A. N. Nesmeianov, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk., 3, 327 (1950).

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ Ti (IV) И ХЛОРОАЛКОКСИТИТАНАТЫ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Было синтезировано в двух новых органических соединениях титана, тетрагидрофурфуроксититан трихлорид и дитетрахидрофурфуроксититан дихлорид, образом очень гигроскопическим и гидролизированным порошком.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN DES Ti(IV).

II. ALKOXICHLORODERIVATE DES TITANS

ZUSAMMENFASSUNG

Zwei neue organische Verbindungen des Titans, das Tetrahydrofurfuroxititan -trichlorid und das Ditetrahydrofuroxytitan dichlorid wurden in Form von hygroskopischen Pulvern, welche leicht hydrolysierbar sind, isoliert.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A OSMIULUI

III. —Chelați ai Os(II) și Os(III) cu paludrină

CONSTANȚA GHEORGHIU și DANA MARINESCU

Lucrarea cuprinde contribuții la chimia combinațiilor complexe ale osmiului, prin descrierea și caracterizarea chelaților Os(II) și Os(III) cu paludrina, de formulă generală $[\text{Os pal}_3]\text{X}_n$. S-au sintetizat și analizat chimic compuși $[\text{Os pal}_3]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{CNS}^-, \text{CNO}^-, \text{N}_3^-, \text{BPh}_4^-, 1/2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}, 1/2[\text{OsBr}_6]^{2-}, 1/2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, 1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, 1/2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) și $[\text{Os pal}_3]\text{X}_3$ ($\text{X}^- = \text{CNS}^-, \text{CNO}^-, \text{N}_3^-, \text{BPh}_4^-$). Studiul spectrofotometric permite să se tragă concluzii asupra caracterului benzilor spectrale care apar în domeniul vizibil, UV și IR. Spectrele de reflexie indică absența unor interacții cu solventul. Se dau rezultatele studiului asupra $[\text{Os pal}_3]\text{Br}_2$ ca indicator în titrarea Fe^{2+} .

Introducere

În notele anterioare (1,2) s-au prezentat date cu privire la săruri de biguanidoni ale hexahalogenoacizilor Os (IV) de formulă $(\text{HBig})_2 [\text{OsX}_6]$ și chelați ai Os (II) și Os (III) de tipul $[\text{Os}(\text{RBig})_3]\text{X}_2$, $[\text{Os}(\text{RBig})_3]\text{X}_3$ și $[\text{Os}(\text{RBig})_2\text{X}_2]\text{X}$, în care $\text{RBig} = \text{N}^1, \text{N}^1$ —dimetilbiguanidină, N^1 —morfolinbiguanidină și N^1 -p-clorfenil— N^5 —izopropilbiguanidină. A fost confirmată structura acestor compuși atât pe cale chimică, cât și prin metode fizico-chimice.

În lucrarea de față ne vom opri asupra trichelaților Os (II) și Os (III) cu paludrina, de tip general $[\text{Os pal}_3]\text{X}_n$ ($n = 2, 3$), prezentând rezultatele obținute în sinteza, studiul chimic și spectrofotometric, precum și posibilitatea folosirii $[\text{Os pal}_3]\text{Br}_2$ ca indicator redox în chimia analitică.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a folosit ca substanță de bază OsO_4 p.a., din care s-a preparat $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$.

Deasemenea s-a utilizat paludrină p.a. cu formula N^1 -p-clorfenil N^5 -izopropilbiguanidina (pald).

Prepararea $[\text{Os pal}_3]\text{X}_2$

Metoda generală de preparare a $[\text{Os pal}_3]\text{X}_2$ constă în obținerea în soluție a cationului $[\text{Os pal}_3]^{2+}$ prin tratarea $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ cu pald. HCl în raport molar 1 : 3, menținând pe baie de apă pînă la apariția unei colorații violet închis ;

la adăugarea unor soluții concentrate ale unor săruri simple NaX , unde $\text{X}^- = \text{CNO}^-$, CNS^- , N_3^- , $1/2 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BPh_4^- , $1/2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $1/2 [\text{OsBr}_6]^{2-}$, H_2PO_2^- , $1/2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2 \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Pentru derivatul $[\text{Os pald}_3] (\text{BPh}_4)_2$ s-a utilizat $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_2$ în stare solidă pentru a se evita formarea sării de amoniu cuaternar a paludrinei cu anionul BPh_4^- .

Prepararea $[\text{Os pald}_3] \text{X}_3$

Metoda generală de preparare este oxidarea directă cu H_2O_2 3% a $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_2$ la $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_3$ și precipitarea cu soluții concentrate ale sărurilor NaX , unde $\text{X}^- = \text{CNS}^-$, CNO^- , N_3^- , BPh_4^- .

Analiza chimică a comportat utilizarea unor micrometode: pentru azot metoda Dumas, iar pentru Os, după distilarea ca OsO_4 se determină gravimetric ca $[\text{Os Thio}_6][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ (3) sau colorimetric sub forma cationului $[\text{Os Thio}_6]^{3+}$ (4). Pentru această ultimă metodă s-a folosit un fotocolorimetru Elpho 2. Rezultatele analizelor sînt date în tabelul 1.

Spectrele electronice în soluție metanolică au fost efectuate în vizibil și UV la o concentrație molară de $5,6 \cdot 10^{-5}$, utilizîndu-se un spectrofotometru VSU 1 cit și un spectrofotometru Beckmann cu înregistrare automată.

Spectrele de reflexie au fost efectuate la un spectrofotometru VSU1 pentru compușii $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_2$ și $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_3$ în raport 1:3 cu MgO , utilizîndu-se ca substanță etalon MgO .

S-au efectuat deasemenea spectrele de vibrație în IR utilizînd tehnica în pastilă de KBr , la un spectrofotometru UR10 Zeiss Jena.

Pentru determinarea analitică a Fe^{2+} s-au folosit soluții 0,1 M de sare Mohr și soluții 0,1 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, precum și soluții 0,1% de $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_2$.

În vederea recuperării osmiului, după evaporarea soluțiilor, reziduiul s-a introdus în instalația folosită pentru determinarea cantitativă a Os, oxidîndu-l cu H_2O_2 30% în mediu de H_2SO_4 6M. OsO_4 degajat este redus cu EtOH în HBr , cînd se obține H_2OsBr_6 . La adăugarea de NH_4Br se formează cristale de $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$, produs folosit în sinteză.

DISCUȚII

Metoda de sinteză are caracter general, precipitarea din soluție a cationului $[\text{Os pald}_3]^{2+}$ cu anioni voluminoși, cînd se separă compuși greu solubili în apă, de culoare violet intens cu formula $[\text{Os pald}_3] \text{X}_2$, în care $\text{X}^- = \text{CNO}^-$, CNS^- , N_3^- , $1/2 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $1/2 [\text{OsBr}_6]^{2-}$, $1/2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, H_2PO_2^- , $1/2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2 \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, BPh_4^- . Solubilitatea scade în seria: CNO^- , CNS^- , N_3^- .

S-au preparat deasemenea compușii $[\text{Os pald}_3] \text{X}_3$ în care $\text{X}^- = \text{CNO}^-$, CNS^- , N_3^- , BPh_4^- , greu solubili în apă și solubili în alcool.

Au fost efectuate spectrele electronice în soluție ale $[\text{Os pald}_3] (\text{CNO})_2$, $[\text{Os pald}_3] (\text{CNO})_3$, $[\text{Os pald}_3] (\text{NCS})_2$, $[\text{Os pald}_3] (\text{NCS})_3$.

Spectrele electronice efectuate pentru substanțele amintite (fig. 1, Tabel II) prezintă caracteristici comune tuturor trichelatilor Os cu derivați de biguanidină (2) și cu α - α' -dipiridil sau o-fenontrolină (5,6) ce constau din : o bandă a ligandului în UV la $\lambda \sim 260 \text{ nm}$ cu $\log \varepsilon \sim 4,45$, o altă bandă cu trans-

TABELUL Nr. 1

Date analitice

COMPUSUL	Element %	
	N	Os
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{CNO})_2$		
<i>găsit:</i>	23,18	18,11
<i>calculat:</i>	22,98	18,36
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{NCS})_2$		
<i>găsit:</i>	22,50	17,22
<i>calculat:</i>	22,32	17,82
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{N}_3)_2$		
<i>găsit:</i>	28,43	17,95
<i>calculat:</i>	28,21	18,38
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{N}_3)_3$		
<i>găsit:</i>	31,48	17,22
<i>calculat:</i>	31,20	17,65
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{CNS})_3$		
<i>găsit:</i>	22,61	16,60
<i>calculat:</i>	22,39	16,90
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 \text{S}_2\text{O}_4$		
<i>găsit:</i>	19,64	17,04
<i>calculat:</i>	19,46	17,62
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 \text{S}_2\text{O}_3$		
<i>găsit:</i>	19,98	17,31
<i>calculat:</i>	19,76	17,84
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{H}_2\text{PO}_2)_2$		
<i>găsit:</i>	19,62	17,10
<i>calculat:</i>	19,41	17,58
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 (\text{OsBr}_6)$		
<i>găsit:</i>	13,41	22,41
<i>calculat:</i>	13,09	23,04
$\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl})_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$		
<i>găsit:</i>	25,73	16,00
<i>calculat:</i>	25,20	16,29

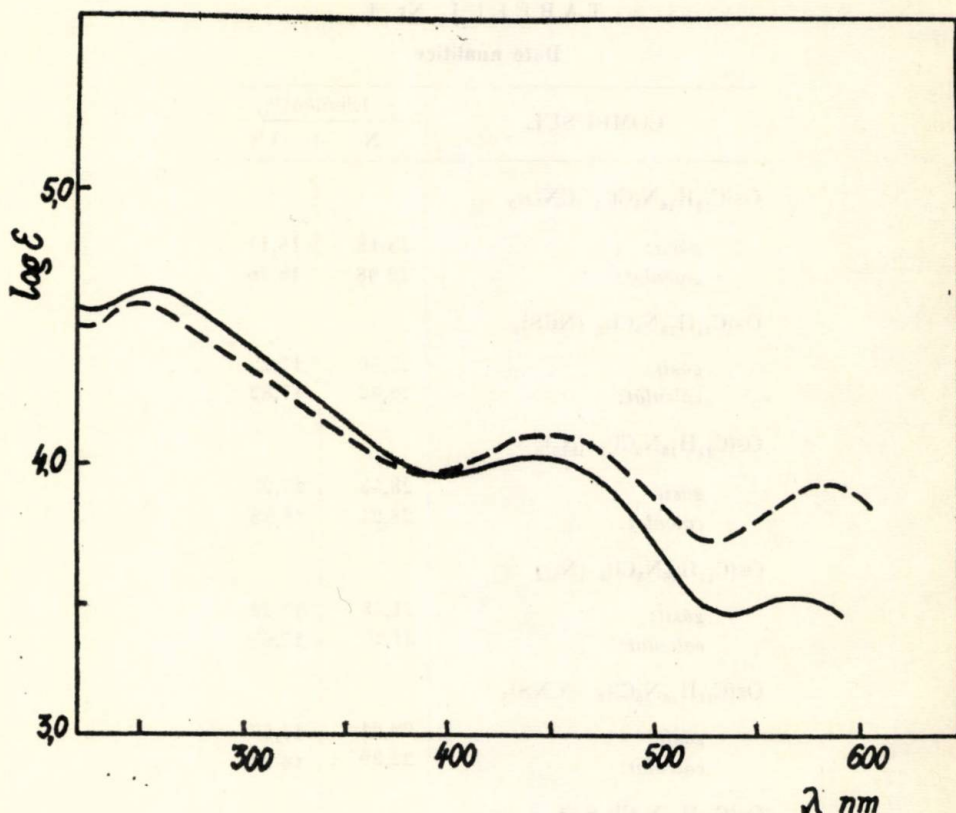


Fig. 1 — Spectrele în vizibil și UV ale (—) $[\text{Os pald}_3] (\text{NCO})_2$ și (---) $[\text{Os pald}_3] (\text{NCS})_2$

fer de sarcină în vizibil al $\lambda \sim 450 \text{ nm}$ cu $\log \varepsilon \sim 4$ și o bandă cu transfer de sarcină în vizibil la $\lambda \sim 570 \text{ nm}$ cu $\log \varepsilon \sim 4$.

Paludrina necomplexată prezintă la $\text{pH} = 5 - 10$ în UV două benzi: una datorită sistemului π al ciclului benzie la $\lambda \sim 260 \text{ nm}$ și alta datorită sistemului conjugat $\text{C} = \text{N} - \text{C} = \text{N}$ la $\lambda \sim 230 \text{ nm}$: Banda de la 230 nm este deplasată hipocrom sub 220 nm proporțional cu modificările care au loc în structură în urma interacției ion metalic — ligand.

În privința benzilor care apar în vizibil, TCC și TCL indică pentru configurația $d^6 - \text{Os} (\text{II})$ și $d^5 - \text{Os} (\text{III})$ următoarele caracteristici spectrale (7):

— pentru configurația d^6 , în câmpul puternic al liganzilor, $\Delta > \pi$, (dovedit de momentul magnetic nul) cei 6 e^- sînt plasați pe nivelul neliant t_{2g} : $(t_{2g} \uparrow)^3 (t_{2g} \downarrow)^3$; sînt permise de spin două tranziții: $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$. Se prevede apariția în domeniul vizibil a două benzi de tranziție d-d.

— pentru configurația d^5 , deasemenea în câmpul magnetic puternic al liganzilor, $\Delta > \pi$ (momentul magnetic corespunde unui electron impar), se realizează configurația $(t_{2g} \uparrow)^3 (t_{2g} \downarrow)^2$; sînt permise de spin două tranziții de la termenul fundamental $^2T_{2g}$: $^2T_{2g} \rightarrow ^2A_{2g}$ ($^2T_{1g}$) și $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$. Așadar, se prevăd teoretic două benzi de tranziție d-d.

Se știe că pentru a III-a serie de metale tranziționale, benzile de tranziție d-d (care au intensități slabe fiind Laporte interzise) sint acoperite de benzile cu transfer de sarcină care au o intensitate mult mai mare și sint mai largi.

În concluzie, celor două benzi din vizibil le-am atribuit un caracter de benzi cu transfer de sarcină. Transferul de sarcină intramolecular are loc de la sistemul π al liganzilor către orbitalii 5 d ai osmiului (2).

Același lucru se presupune pentru trichelații Os cu α - α' -dipy și o-phen (6).

TABELUL Nr. II

Lungimea de undă ($\lambda_{\max}$) și coeficientul molar de extincție ($\log \epsilon_{\max}$)

Compusul	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\nu_{\max}$ (cm^{-1})	$\log \epsilon$
pald. HCl	259	38610	4,447
	232	43100	4,267
[Os(pald) ₃] (NCS) ₂	572	17500	3,941
	442	22320	3,994
	260	38460	4,447
[Os(pald) ₃] (NCO) ₂	572	17500	3,427
	442	22320	3,974
	260	38460	4,447

Pentru a pune în evidență influența solventului asupra benzilor spectrale, s-au efectuat spectrele de reflexie în vizibil și UV pentru compușii [Os pald₃] Br₂ și [Os pald₃] Br₃ (tabel III).

TABELUL Nr. III

Spectrele de reflexie ($\lambda_{\max}$) și absorbția (%)

Compusul	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\bar{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	Absorbția (%)
[Os pald ₃]Br ₂	250	40000	61,5
	450	22220	69,6
	580	17240	77,8
[Os pald ₃]Br ₃	265	37470	47,0
	460	21740	60,5
	585	17090	63,8

Se observă reproductibilitatea atât a numărului cit și a aspectului benzilor obținute în soluție metanolică. Deoarece sint numai ușoare deplasări ale benzilor, putem trage concluzia că nu există interacții apreciable între solvent și compușii respectivi.

S-au efectuat spectrele de vibrație în infraroșu pentru compușii: [Os pald₃] (CNO)₂, [Os pald₃] (CNS)₂ și [Os pald₃] (N₃)₃.

Spectrul de vibrație în IR al paludrinei este bogat în frecvențe care acoperă δ_{C-O} și $\nu_{C\equiv N}$, deaceia ne limităm în aprecierea legăturii numai după $\nu_{C\equiv N}$. Compararea cu frecvențele de vibrație ale acestei legături în compuși simpli, dată în tabelul IV, ne permite să facem următoarele aprecieri:

TABELUL Nr. IV
Date obținute în spectroscopie IR

Compusul	$\bar{\nu}_{C\equiv N}$ (cm^{-1})
KN_3	2041
HN_3	2140
CH_3N_3	2143
$[\text{Os pald}_3](\text{N}_3)_3$	2055
KNCO	2170
NH_4NCO	2190
R-NCO	2270
$[\text{Os pald}_3](\text{NCO})_2$	2220
KNCS	2053
$[\text{Os pald}_3](\text{NCS})_2$	2055

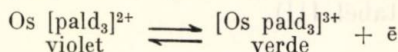
— în $[\text{Os pald}_3](\text{NCS})_2$ se realizează legătura prin atomul de azot, e un izotioocianat;
— în $[\text{Os pald}_3](\text{NCO})_2$ legătura se realizează prin atomul de azot, compusul fiind un izocianat;

— se verifică atracția electrostatică între sfera de coordinare și ionizare în $[\text{Os pald}_3](\text{N}_3)_3$.

Aplicații în chimia analitică a chelaților Os cu paludrina

În literatură (8, 9, 10, 11) se menționează unele date în legătură cu sisteme redox: $[\text{Os phen}_3]^{2+} / [\text{Os phen}_3]^{3+}$ și $[\text{Os dip}_3]^{2+} / [\text{Os dip}_3]^{3+}$ precum și folosirea $[\text{Os phen}_3](\text{ClO}_4)_2$ ca indicator redox intern stabil, care prin oxidare își modifică culoarea din verde-galben în verde-bleu. Compusul analog cu α - α' -dipiridilul, deși variază în același domeniu de pH, s-a dovedit a fi mai puțin satisfăcător în titrarea Fe^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

În cazul treichelatilor Os cu paludrina, sistemul redox:



are potențialul redox mai mare de $-0,8 \text{ V}$; pe de altă parte, culoarea variază foarte net de la violet intens la verde; aceste motive ne-au îndemnat să încercăm folosirea $[\text{Os pald}_3]\text{Br}_2$ ca indicator redox în titrarea Fe^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Rezultatele obținute sînt date în tabelul V.

TABELUL Nr. V

Nr. crt.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 N (g)	Fe^{2+}	H_2SO_4 4 N (ml)	H_3PO_4 25% (ml)	$[\text{Os pald}_3]\text{Br}_2$ 0,1% (pic.)	Fe^{2+} (găsit) (g)
1	0,0392	0,0055	0,2	0,7	2	0,0055 ₃
2	0,0392	0,0055	0,3	1,0	2	0,0054 ₈
3	0,0392	0,0055	0,2	0,8	3	0,0054 ₉
4	0,0392	0,0055	0,2	0,7	3	0,0055 ₁
5	0,0392	0,0055	0,2	0,7	5	0,0055 ₁
6	0,0784	0,0196	0,4	1,4	5	0,0195 ₇

După cum se observă, în urma unui număr mare de determinări s-au stabilit condițiile optime pentru titrarea cantitativă: cantități mici de Fe^{2+} ,

H_2SO_4 4N, H_3PO_4 25% și 3—5 picături de indicator. În aceste condiții s-a obținut un viraj revelator violet — verde trecându-se prin nuanțe de gri. Rezultatele obținute ne permit să recomandăm $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_2$ ca indicator redox.

6.04.1969

Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. C. Gheorghiu: *Analele Univ. Buc.*, XVII (1) 31 (1968).
2. P. Spacu și C. Gheorghiu: *J. Less Common Metals* 18, 117 (1969)
3. P. Spacu și C. Gheorghiu: *Z. Anal. Chem.*, 174, 340 (1960)
4. E. B. Sandell: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 342 (1944)
5. G. A. Crosby: D. M. Klassen și S. L. Sabbath, *Mol. Crystals*, 1, 453 (1966)
6. G. A. Crosby: *J. Chem. Phys.*, 64, 160 (1967)
7. H. H. Schmidtke: „Electronic absorption spectroscopy“, Contribution to „Physical Methods in Advances Inorganic Chemistry“ ed. H.A.O. Hill and P. Day, Intersc. Publ., London 1968
8. F. P. Dwyer și D. Mellor: „Chelating agents and metal chelates“, New York, London Academic Press, 1964
9. D. Buckingham și F. P. Dwyer: *Inorg. Chem.*, 5, 1243 (1966)
10. D. K. Irvine: *J. Chem. Soc.*, 1958, 2166
11. F. P. Dwyer și E. Gyarfás: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2699 (1962)

К ВОПРОСУ О КООРДИНАТИВНОЙ ХИМИИ ОСМИЯ

III. ХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Os (II) И Os (III) С ПОЛУДРИНОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлены результаты относительно получения и свойств хелатных соединений Os (II) и Os (III) с полудрином, отвечающих общей формуле. $[\text{Ospald}_3]\text{X}_n$

Были синтезированы и анализированы: $[\text{Ospald}_3]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{NCO}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{BPh}_4^-, 1/2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}, 1/2 [\text{OsBr}_6]^{2-}, 1/2 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, 1/2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, 1/2 \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) и $[\text{Os pald}_3]\text{X}_3$ ($\text{X}^- = \text{NCO}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{BPh}_4^-$).

Электронные спектры представляют признаки характерные для всех трихелатных соединений Os с производными бигуанидина: полосу адденда в ультра — фиолетовой области и две полосы с переносом заряда в видимой области — около 570 нм. Спектры в инфракрасной области выявляют наличие изоционата $[\text{Os pald}_3] (\text{NCO})_2$ и изотиоцианида $[\text{Os pald}_3] (\text{NCS})_2$.

Спектры отражения указывают на отсутствие взаимного действия растворитель соединения. Представлены результаты использования $[\text{Os pald}_3] \text{Br}_2$ в качестве окислительно-восстановительного индикатора при титровании Fe^{2+}

CONTRIBUTIONS TO THE COORDINATION CHEMISTRY OF OSMIUM

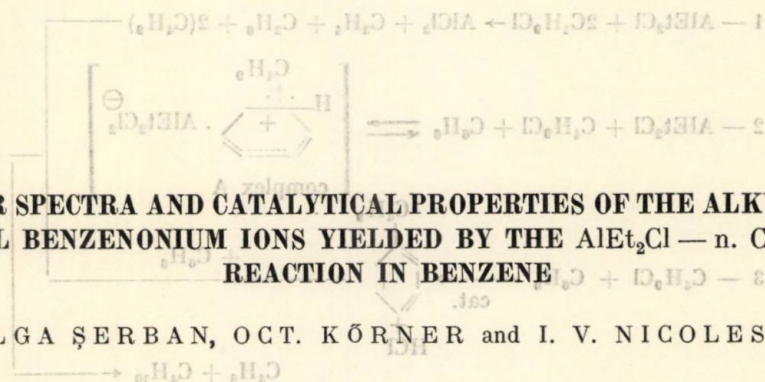
III. Chelates of Os(II) and Os(III) with Paludrine

ABSTRACT

The paper deals with complexes of Os(II) and Os (III) with paludrine of general type $[\text{Os pald}_3]\text{X}_n$. The following compounds have been synthesized and chemically analysed: $[\text{Os pald}_3]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{NCO}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{BPh}_4^-, 1/2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}, 1/2 [\text{OsBr}_6]^{2-}, 1/2 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

H_2PO_2^- , $1/2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2 \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) and $[\text{Os pald}_3]\text{X}_3$ ($\text{X}^- = \text{NCO}^-$, NCS^- , N_3^- , BPh_4^-). The electronic spectra present common characteristics of all trichelates of osmium with biguanide derivatives: a single ligand band in UV and two CT bands in the visible range at $\sim 450 \text{ nm}$ and $\sim 570 \text{ nm}$. The IR spectra emphasize the existence of isocyanate $[\text{Os pald}_3](\text{NCO})_2$ and the isothiocyanate $[\text{Os pald}_3](\text{NCS})_2$. The reflectance spectra show the absence of the solvent-complex interactions. The results of a study on the Fe^{2+} titration using $[\text{Os pald}_3]\text{Br}_2$ as a redox indicator have been also reported.

However, the overall formation of the complex, by the interaction between AlEt_2Cl and butyl chloride, also includes a series of secondary reactions, parallel and consecutive as in the following scheme



IR SPECTRA AND CATALYTICAL PROPERTIES OF THE ALKYL ARYL BENZENONIUM IONS YIELDED BY THE AlEt_2Cl — n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ REACTION IN BENZENE

OLGA ȘERBAN, OCT. KÖRNER and I. V. NICOLESCU

The paper deals with the IR spectrophotometric study of the AlEt_2Cl — n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ system in order to lay stress on the forming „onium“ complex. The catalytic effect of this complex in the reaction of benzene etylation is then investigated.

In other papers on the alkylation of aromatic hydrocarbons with alkenes (1,2) we have used as catalyst the „onium“ complex formed by the interaction of the aluminium diethyl monochloride (AlEt_2Cl) with butyl chlorides (n., sec., t).

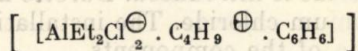
The reaction between AlEt_2Cl and alkyl chlorides as well as similar reactions have been already studied and the results have led to contradictory interpretations.

Thus, some research workers (3,4) agree on the formation of complexes between the organo-aluminic compound and the aromatical hydrocarbon, or between the organo-aluminic compound and the alkyl halogenide. The complex thus formed is then stabilized by the aromatic hydrocarbon.

Other research workers (5) showed that in the absence of the aromatic hydrocarbon the initially formed complex decomposes, by a series of consecutive reactions, to hydrocarbons and aluminium trihalogenide.

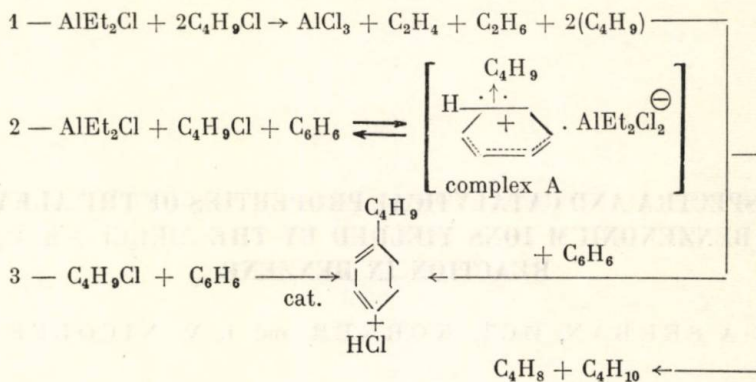
It is generally assumed the formation in a primary stage of a complex combination that may be either stabilized with a base of the medium, a proton acceptor, or it decomposes.

For the case under consideration the complex yielded between AlEt_2Cl , n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ and benzene may be represented as follows:



Unlike other research worker we have used a great excess of benzene i.e. the ratio reactant-benzene amounted to 1/1000.

However, the overall formation of the complex, by the interaction between AlEt_2Cl and butyl chloride, also includes a series of secondary reactions, parallel and consecutive as in the following scheme



reading of the resulted gas volume at ordinary pressure. The gas volume is led under normal conditions.

The collected gaseous products have been chromatographically analyzed with a Willi-Giede apparatus using a 6 m column with stationary phase dimethyl sulfolan deposited on Carlo-Erba silicagel carrier. The analysis of the liquid product occurred also chromatographically with a Perkin-Elmer ED 11 apparatus and making use of a 2 m column with stationary phase fluid silicon 550 + benton 34 on chromosorb.

The IR spectra have been recorded with a UR-10 Zeiss, Jena spectrophotometer, using vats for liquids with a thickness of 0.1 mm in inert medium. For balance benzene in reference bundle has been used.

Results and discussions

In order to draw up the balance of materials of the overall reaction the reaction has included

0.100 g AlEt_2Cl
0.318 g n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ and

benzene in excess.

There have resulted

7.46 cc gases having 85% ethan and
15% ethene
0.364 g butyl benzene

The remainder is found in the solutions as coloured complex and by-products.

The calculation of the balance of materials carried out according to the reaction scheme previously mentioned, enables to obtain the data in Table 1.

TABLE Nr. 1

Products included	Consumed for	
	Reaction no.	%
AlEt_2Cl	1	20
	2	80
n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	1	9
	2	19.5
	3	71.5

The data allow to conclude that reaction (2) is characteristic of the process.

The complex obtained is coloured and stable for 24 h at room temperature in the absence of air and moisture.

IR spectra. As already mentioned in order to bring additional experimental evidence related to the existence of the donor-acceptor complex with sigma structure, already mentioned in (6-11), we have performed the IR



Fig. 1.—Installation for gas - volumetric dosage: 1—reaction vessel; 2, burette for AlEt_2Cl admission; 3, manometer; 4, mercury burette for gas dosage.

20% of the AlEt_2Cl amounted included in the reaction is converted into by-products according to reaction (1) and 80% participates, with the corresponding amount of n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, in the formation of the catalytic complex A, according to reaction (2); since the benzene is in excess it is not taken into account.

spectra for the following systems which refer to the components included and to the forming products:

- I. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
- II. $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
- III. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
- IV. sec. and t. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$ (syntetic mixture)

We have considered that by the comparative analyses of the absorption spectra of the mentioned components we shall succeed in emphasizing the appearance of new bands on the alteration of the initial bands.

The following figures represent only the most characteristic parts of the obtained spectra.

In figure 2 the spectrum of system III is noticed i.e. the band at 545 cm^{-1} characteristic of the bond C-Al (12) very well resolved due probably to the formation of the catalytic complex formulated above.

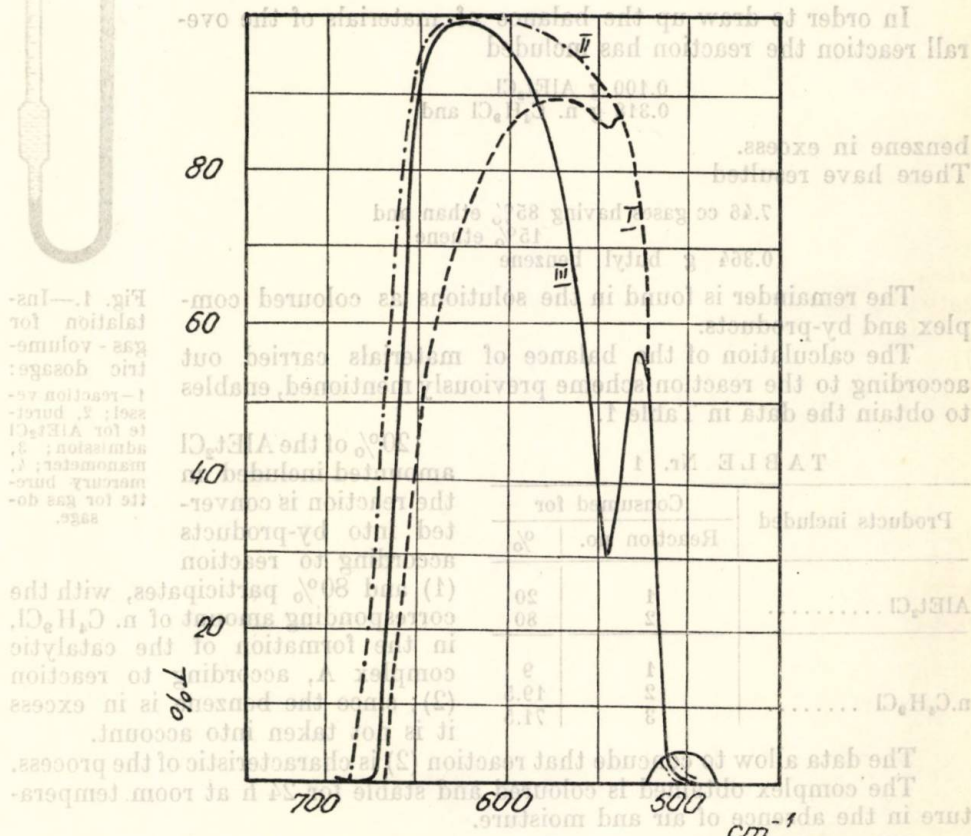


Fig. 2. — IR spectra in the $500-700\text{ cm}^{-1}$ range:

- I. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$; II. system $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$; III. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$;

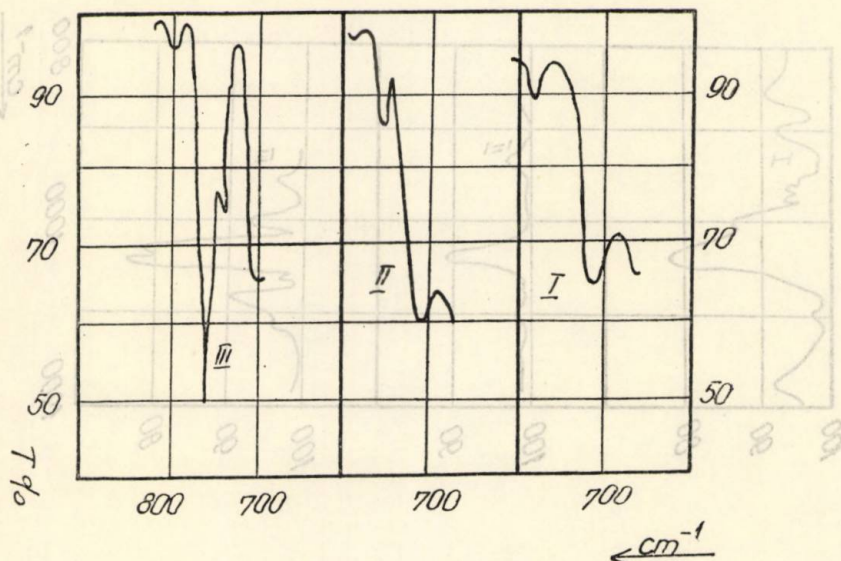


Fig. 3. — IR spectra in the 700—800 cm^{-1} range:
 I. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$; II. system $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$; III. system
 $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$

This band is characteristic of the Al-C bond as shown also in (12) when the IR absorption spectra of the pure organoaluminic compounds are investigated.

In Figure 3 the spectra of the systems I and II exhibit absorption in the 715 cm^{-1} range that may be assigned to the Cl-C bond; however in system III a strong band appears at 760 cm^{-1} which we also find in spectrum IV of butyl benzene.

In Figure 4 the difference in the 800—1200 cm^{-1} range between the spectrum of system III and the spectra of systems I and II can be noticed.

The absorption at 1180 cm^{-1} , very likely characteristic of the free AlEt_2Cl in the spectrum of system I is no longer found in the spectrum of system III.

The appearance of the band at 1080 cm^{-1} in the spectrum of system III is likely due to the formation of a pseudobond as a result of the conversion of AlEt_2Cl in system I into a strongly ionized form in system III.

These remarks are completed with the spectra in figure 5 where the band at 1600 cm^{-1} specific for the C-C bond in the monosubstituted compounds of benzene does not appear in the spectrum of system I and II but only in the spectrum of system III and markedly in system IV.

We mention that (13) the band at 1600 ± 7 shows the greatest intensity vibration related to the disturbance of the distribution of charges in the aromatic nucleus.

The appearance of this band in system III that includes the ionized complex may be related even to the above mentioned fact.

Very interesting are the IR spectra in the absorption domains in the 2600—2800 and 3200—3600 cm^{-1} range (Figs. 6, 7).

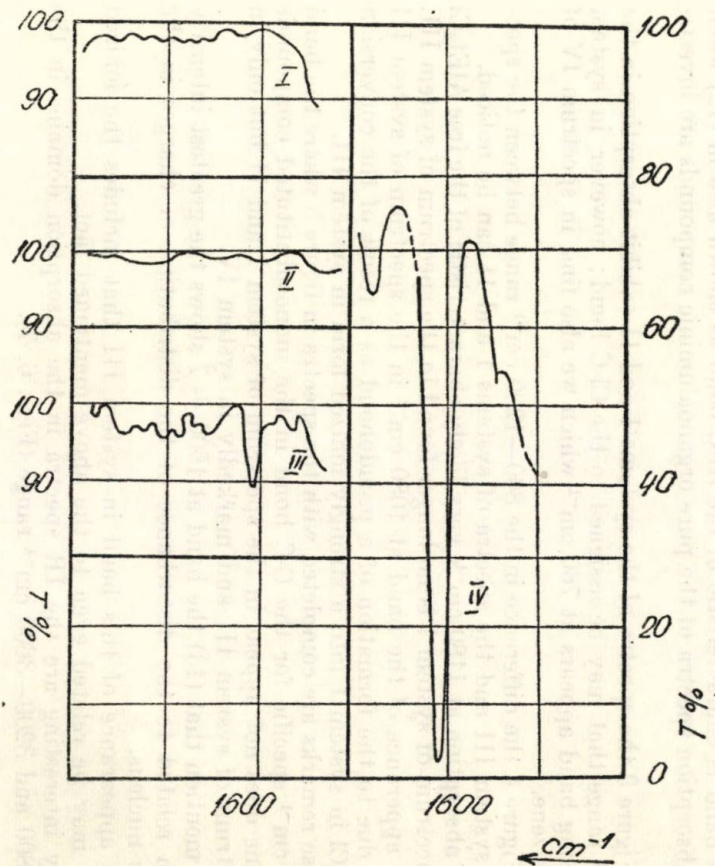


Fig. 5. — IR spectra in the 1500—1700 cm^{-1} range:

I. system $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_6$; II. system $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_6$; III. system $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_6$; IV. system sec. + t. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_9$

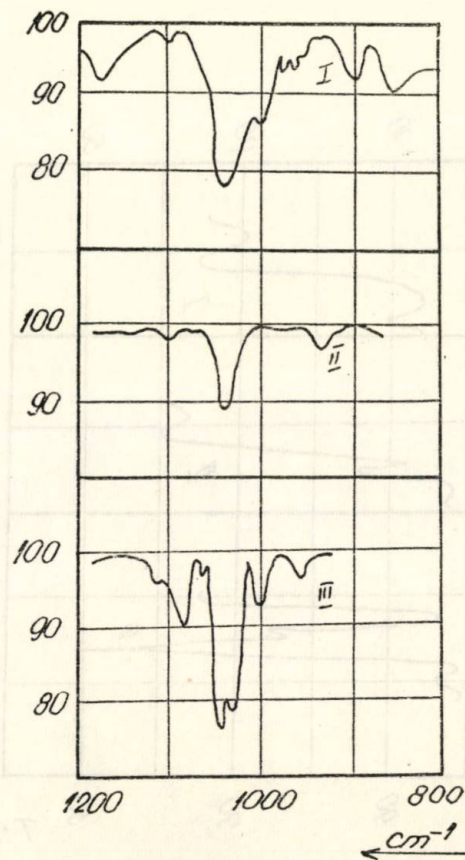


Fig. 4. — IR spectra in the 800—1200 cm^{-1} range:

I. system $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_6$; II. system $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_6$; III. system $\text{AlEt}_2\text{Cl.n.C}_4\text{H}_9\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_6$

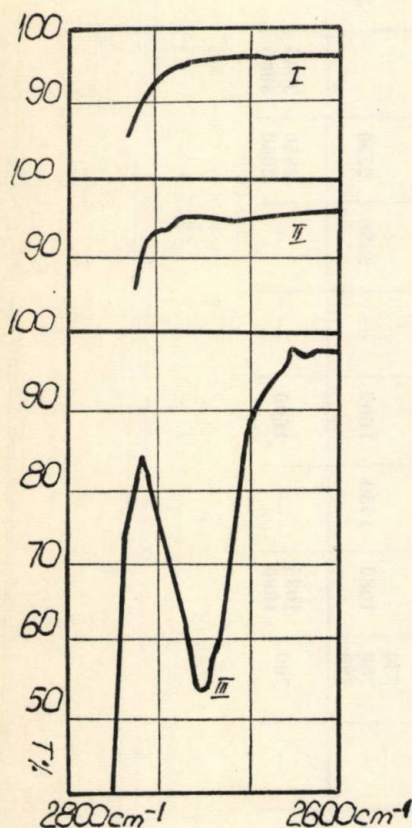


Fig. 6. — IR spectra in the 2600—2800 cm^{-1} range:

I. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$; II. system $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$; III. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$

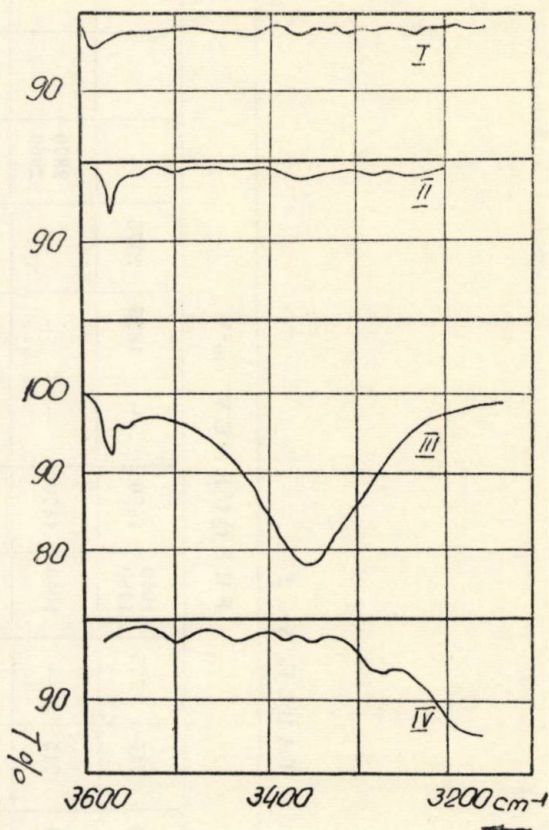


Fig. 7. — IR spectra in the 3200—3600 cm^{-1} range

I. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$ II. system $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
III. system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$ IV. system $\text{sec t.C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_9$

The band at 2750 and 3350 cm^{-1} appears only in the spectrum of system III i.e. in the system where we assumed the formation of the ternary, ionized complex with A structure.

It seems that this broad band is characteristic of the "molecular complex formation benzenonium".

These results are in agreement also with visible spectrophotometric data of the same system, previously published (14, 15).

Totalization of the spectral data is listed in table 2.

The IR spectrophotometric data confirm the hypothesis we have been advancing on the reaction scheme.

It is also emphasized the appearance of an ionized formation with the structure of the catalytic complex A, which we have considered as "primary, catalytical complex" with benzene participation from the reaction medium

catalytic complex" with benzene participation in the reaction medium structure of the catalytic complex. A similar complex has been considered as "primary".

It is also emphasized that the formation of the catalytic complex is advancing on the reaction medium. The IR spectroscopic data confirm the hypothesis we have been advancing.

Totalization of the spectral data is listed in Table 3. The IR spectroscopic data of the same system, obtained by the IR spectroscopic data of the same system, are listed in Table 3.

These results suggest that the formation of the catalytic complex is advancing on the reaction medium. The IR spectroscopic data confirm the hypothesis we have been advancing.

It seems that the formation of the catalytic complex is advancing on the reaction medium. The IR spectroscopic data confirm the hypothesis we have been advancing.

The band at 3350 cm⁻¹ appears only in the spectrum of system III, i.e. in the system where the formation of the tetra-, ionized

Fig. 2. IR spectra in the 3500-3000 cm⁻¹ range.

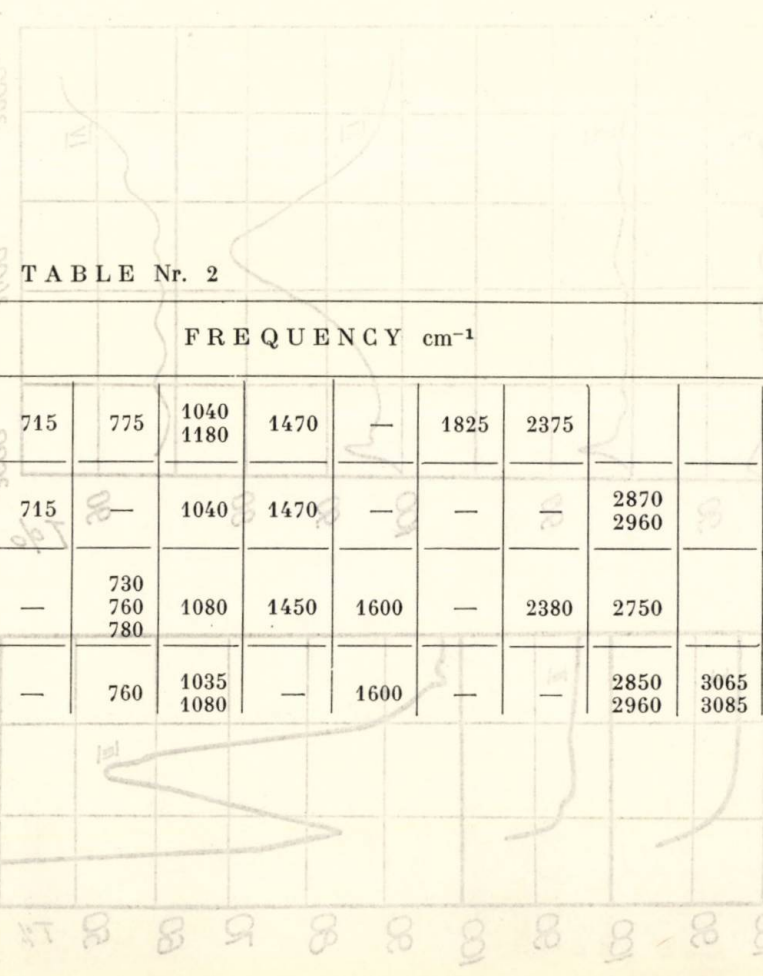


TABLE Nr. 2

No	SYSTEM	FREQUENCY cm ⁻¹
I	AlEt ₂ Cl - C ₆ H ₆	670 715 775 1040 1180 1470 — 1825 2375
II	n.C ₄ H ₉ Cl - C ₆ H ₆	670 715 — 1040 1470 — — 2870 2960
III	AlEt ₂ Cl - n.C ₄ H ₉ Cl - C ₆ H ₆	545 670 — 730 760 780 1080 1450 1600 — 2380 2750 3350
IV	sec. + t. butyl benzene	670 — 760 1035 1080 — 1600 — — 2850 2960 3065 3085

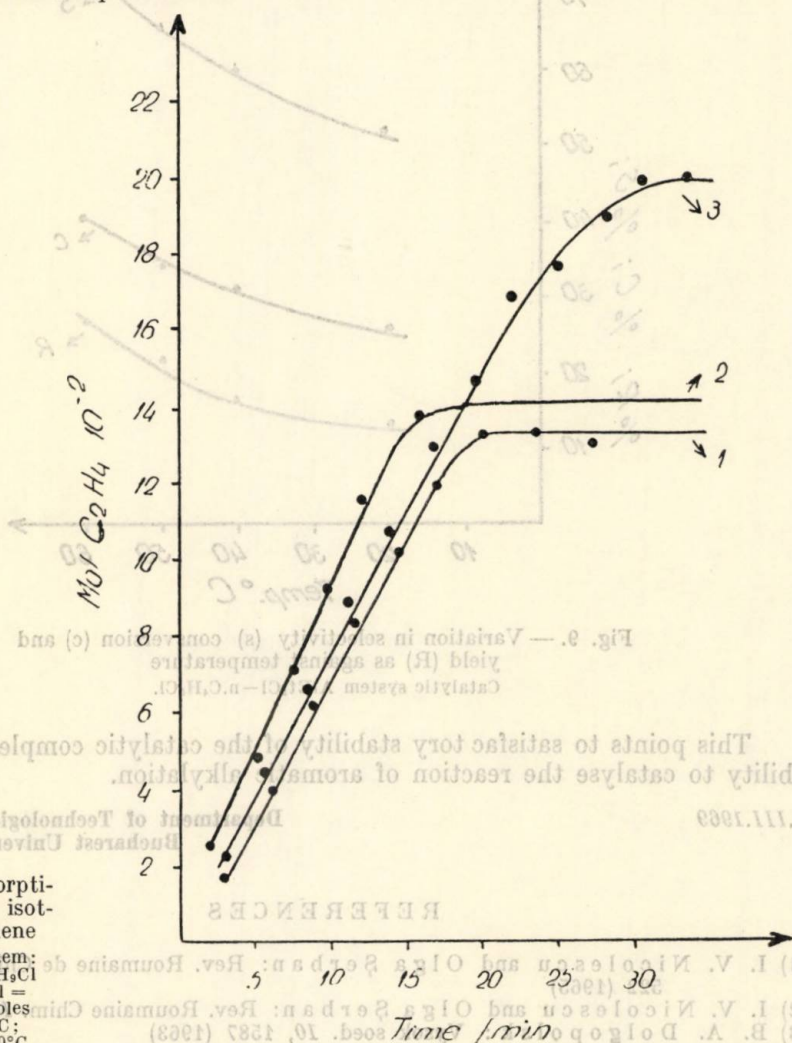
Catalytical activity of the aryl-benzenonium complex

The product resulted according to reaction (2) and whose IR spectrum has been discussed above, has been used as catalyst in the alkylation reaction of the benzene from the reaction medium with ethene (*loc. cit.*)

The experimental data, obtained when studying the aromatic alkylation, show that the catalytic system made up of AlEt_2Cl — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ at 0.8×10^{-3} moles of AlEt_2Cl exhibits a remarkable activity.

The alkylation reaction has been carried out at 20–60°C in wholly inert medium and with admission flow of 0.50 moles/h ethene.

Figure 8 lists the absorption isotherms in reaction of the ethene as against time at variable temperatures.



The absorption maximum or the reacted ethene maximum is obtained for 60°C (curve 3).

The yield, conversion and selectivity of the same catalytic system as against temperature exhibit a similar variation for the whole temperature range (Fig. 9).

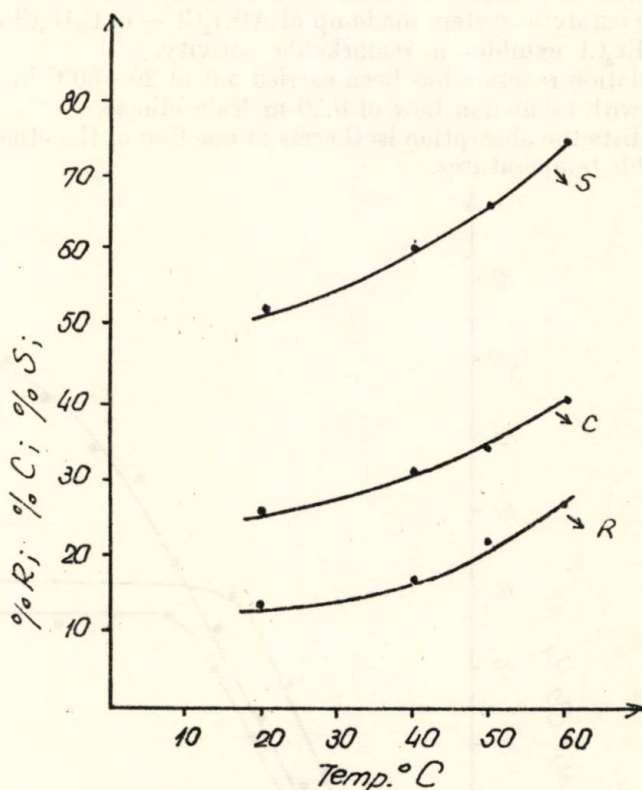


Fig. 9. — Variation in selectivity (s) conversion (c) and yield (R) as against temperature
Catalytic system $\text{AlEt}_2\text{Cl}-n.\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

This points to satisfactory stability of the catalytic complex and to the ability to catalyse the reaction of aromatic alkylation.

1.III.1969

Department of Technological Chemistry,
Bucharest University

REFERENCES

- (1) I. V. Nicolescu and Olga Șerban: *Rev. Roumaine de Chimie* **10**, 515—522 (1965)
- (2) I. V. Nicolescu and Olga Șerban: *Rev. Roumaine Chim.* **14** (1) 87 (1969)
- (3) B. A. Dolgopolsk: *Vysok soed.* **10**, 1587 (1963)

- (4) S. V. Pasynkiewicz: *Vysok soed.* 10, 1585 (1963)
- (5) A. G. Pozmantir and M. L. Genusov, *J.O.X.* 32, 1175 (1962)
- (6) H. Brown and J. D. Brody: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3570 (1952)
- (7) H. C. Brown and W. Y. Wallace: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6265 (1953)
- (8) A. G. Olah: *Friedel Crafts and related reactions*, New-York, vol. I, 1963, p. 723
- (9) C. D. Nenitescu: *Rev. Roumaine Chim.* 9, 1 (1964)
- (10) H. H. Perkampus and E. Baumgarten: *Z. Elektrochem.* 68, 70 (1964)
- (11) H. H. Perkampus: *Adv. in Physical Org. Chem.* vol. 4, p. 195 (1966)
- (12) E. G. Hofman: *Z. Elektrochem.* 64, 616 (1960)
- (13) M. Avram and Gh. D. Mateescu: *Spectroscopia în infraroșu — aplicații în Chimia Organică*, Ed. Tehnică, Bucharest, 1966.
- (14) Olga Șerban, S. Moldoveanu and I. V. Nicolescu: *Anal. Univ. Buc. seria St. Nat.* 15, (1), 147 (1966)
- (15) Olga Șerban and S. Moldoveanu: *Anal. Univ. Buc.* 17 (1) -1968)

- (12) Olga Šerban and S. Moldoveanu: *Anal. Univ. Buc. 15* (1) - 1968
- Buc. series St. Nat. 15, (1), 147 (1966)
- (14) Olga Šerban, S. Moldoveanu and I. V. Nicolson: *Anal. Univ. in Chimia Organica*, Ed. Tehnica, Bucharest, 1966.
- (15) M. Avram and G. H. D. Mallescun: *Spectroscopia in infraroșu — aplicații* (12) E. G. Holman: *N. Elektrochem.* 64, 616 (1960)
- (11) H. H. Perkampus: *Adv. in Physical Org. Chem.* vol. 4, p. 193 (1966)
- (10) H. H. Perkampus and R. Baumgarten: *N. Elektrochem.* 63, 70 (1967)
- (9) C. D. Nenftescu: *Rev. Roumaine Chim.* 9, 1 (1964)
- (8) A. G. Olari: *Friedel Crafts and related reactions*, New-York, vol. 1, 1963, p. 723
- (7) H. C. Brown and W. Y. Wallace: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6265 (1953)
- (6) H. Brown and J. D. Brody: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3370 (1952)
- (5) A. G. Pormantir and M. L. Gennarov, *J.O.C.* 32, 1175 (1962)
- (4) S. V. Pasynkiewicz: *Vysok soed.* 16, 1585 (1963)

Juca deci rolul de sistem indicator a concentrației la echilibrul a coordonatului A din sistemul global competitiv B, B', A .
Pe această cale se realizează trecerea de la B, B', A la B, B', A, a și deci posibilitatea de a studia sistemul de complexi B, B', A, a .
În cele ce urmează, metoda expusă principalul mas. va fi exemplificată prin studii a patru sisteme de tip: $Ag(I), Me(II), C_4H_9NO$ în care $Me(II)$ va fi $Zn(II), Cd(II), Co(II)$ și $Ni(II)$. Complexii sistemului indicator vor fi deci $[Ag(C_4H_9NO)_n]^+$.

Studiul inițial al acestui sistem va permite apoi determinarea stato-potențiometrică a concentrației la echilibrul a morfolinei în prezența înecării din cei patru cationi.

SISTEMUL COMPETITIV DE COMPLEXARE B, B', A IN STATO-POTENȚIOMETRIE

GR. POPA ȘI E. DĂSCĂLESCU

În lucrarea de față s-a folosit metoda stato-potențiometrică de determinare a concentrației libere a morfolinei cu ajutorul electrodului metal-complex $Ag/[Ag(C_4H_9NO)]^+$, C_4H_9NO în sistem competitiv B, B', A pentru studii combinațiilor complexe de $Zn(II), Cd(II), Co(II)$ și $Ni(II)$ cu morfolina. Concentrația coordonatului liber obținută prin metoda propusă servește la determinarea funcției Bjerrum $\bar{\alpha}(a)$ cu ajutorul căruia sint calculate constantele succesive de stabilitate ale celor patru sisteme de complecși.

În sistemul B, B', A doi cationi B și B' sint susceptibili a fi complexați de coordonatul A . Echilibrele de formare a complexelor BA_n și $B'A_n$ sint deci competitive prin intermediul coordonatului A .

Dacă concentrația a cel puțin unul din cei trei constituenți ai sistemului este accesibilă experimental și se cunosc constantele de stabilitate ale unuia din seriile de complecși, sint posibile diferite căi de acces în studiul celeilalte serii de complecși.

În lucrarea de față se va analiza cazul cînd concentrația la echilibru a cationului B poate fi măsurată cu ajutorul unei celule electrochimice în care unul din electrozi este reversibil în raport cu a acest cation. Notînd cu B, B' și A concentrațiile totale ale celor trei constituenți și cu b, b' și a concentrațiile lor la echilibru, pentru cazul studiat se va dispune deci de mărimile: B, B', A și b .

Pot fi evaluate deci pentru complecșii BA_n , funcțiile $\psi = \frac{b}{B} = \alpha_0^1 [1]$; cu ajutorul cărora se calculează constantele de stabilitate β_n dacă acestea nu sint cunoscute.

Nici o corelație cu sistemul de complecși $B'A_n$, nu este posibilă la prima vedere. Se va încerca totuși ca în cadrul unei metode stato-potențiometrică aplicată în condiții experimentale bine definite să se transforme sistemul de date B, B', A, b în B, B', A, a .

Odată reușită această transformare sistemul de complecși $B'A_n$, devine accesibil prin simpla evaluare a funcției lui Bjerrum $\bar{\alpha}' = \frac{A-a}{B'}$.

În această metodă sistemul de complecși BA_n , a căror constante β_n sint cunoscute sau determinate în prealabil cu ajutorul funcțiilor ψ sau α_0 , va

juca deci rolul de sistem indicator a concentrației la echilibru a coordonatului A din sistemul global competitiv B, B', A .

Pe această cale se realizează trecerea dela B, B', A, b la B, B', A, a și deci posibilitatea de a studia sistemul de complexi $B'A_n$.

În cele ce urmează, metoda expusă principial mai sus, va fi exemplificată prin studiul a patru sisteme de tip: $Ag(I)$, $Me(II)$, C_4H_9NO în care $Me(II)$ va fi $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$ și $Ni(II)$. Complecșii sistemului indicator vor fi deci $[Ag(C_4H_9NO)_n]^+$.

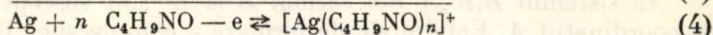
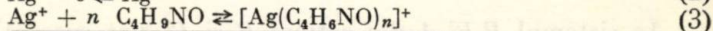
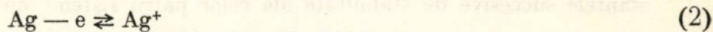
Studiul inițial al acestui sistem va permite apoi determinarea stato-potențimetrică a concentrației la echilibru a morfolinei în prezența fiecăruia din cei patru cationi și deci posibilitatea de a calcula constantele de stabilitate ale complecșilor pe care aceștia îi formează cu morfolina.

Sistemul indicator $Ag(I)-C_4H_9NO$.

Considerind semicelula electrochimică:



reacția globală care are loc poate fi considerată ca sumă a procesului electrochimic propriu-zis și a reacției de complexare a cationului Ag^+



Tensiunea chimică a celulei poate fi exprimată prin ecuația lui Nernst, ținând seama de (4):

$$\varepsilon = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{-\sum_i \nu_i (\mu_i + RT \ln a_i)}{zF} = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a[Ag(C_4H_9NO)_n]^+}{a^n C_4H_9NO} \quad (5)$$

în care ΔG este variația entalpiei libere chimice a variației semicelulei, μ° potențialele chimice standard, ν coeficienții stoechiometrici a activităților speciilor reactante, iar zF sarcina reacțională.

Este ușor de înțeles că tensiunea chimică standard a semicelulei ε° incluzând potențialele chimice standard ale componentelor argint și $[Ag(C_4H_9NO)_n]^+$ este o măsură a energiei de reducere a ionului de argint din complex și ca atare trebuie să fie funcție de stabilitatea complexului.

Acest lucru este ușor de observat dacă se consideră separat echilibrele (1) și (2).

Astfel dacă în expresia ecuației lui Nernst scoasă pentru electrodul de argint, corespunzător echilibrului (2):

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (6)$$

se înlocuiește a_{Ag^+} din expresia constantei $\beta_n = \frac{a[Ag(C_4H_9NO)_n]^+}{n_{Ag^+} \cdot a_{C_4H_9NO}^n}$ se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \beta_n + \frac{RT}{F} \ln \frac{a[Ag(C_4H_9NO)_n]^+}{a^n C_4H_9NO} \quad (7)$$

Din (5) și (7) se deduce deci că:

$$\varepsilon^{\circ} = \varepsilon_{\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \beta n \quad (8)$$

Din relațiile (5) sau (7) se poate observa că dacă într-o serie de măsurători ale tensiunii chimice de electrod concentrația coordonatului este în exces față de concentrația ionilor de argint și dacă complexul format este stabil, concentrația acestuia este practic invariabilă și egală cu concentrația ionului de argint.

Dacă aceste măsurători se efectuează în prezența unui electrolit suport în exces față de toți constituenții reacției electrochimice, coeficienții de activitate ai acestora rămân constanți și ecuația (7) poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{nRT}{F} \ln [\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}] \quad (9)$$

În aceste condiții electrodul (1) devine deci reversibil în raport cu coordonatul, devine deci un electrod metal-complex [2,3].

În raționamentul de mai sus s-a considerat formarea unui singur complex al ionului de argint cu coordonatul. Evident formarea mai multor complecși va schimba forma ecuației (9). Se va studia deaceia sistemul indicator al complexilor $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_n]^+$.

Determinarea constantelor de stabilitate ale sistemului $\text{Ag}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$

Pentru calcularea constantelor de stabilitate ale sistemului $\text{Ag}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, s-au utilizat celule de forma:

(I) $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (saturat)/ KCl (saturat), $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

(II) $\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (saturat)/ KCl (saturat), $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

în care tensiunea de difuziune este practic constantă datorită prezenței unui electrolit suport în exces.

Din diferența tensiunilor chimice a acestor celule rezultă relația:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \psi \quad (10)$$

calculându-se astfel funcția lui Leden ψ [4].

$$\psi = \frac{AE}{RT/F} e = 1 + K_1[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}] + K_2[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]^2 + \dots + K_N[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]^N \quad (11)$$

unde $K_1, K_2, \dots, K_N$ sînt constantele succesive de stabilitate, iar $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]$ este concentrația morfolinei nelegate în complex, care este aproximativ egală cu concentrația totală a morfolinei deoarece $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]_{\text{total}} \gg [\text{Ag}^+]_{\text{total}}$.

Din extrapolările funcțiilor: $\psi_1 = \frac{\psi-1}{\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}}$ respectiv $\psi_2 = \frac{\psi_1-K_1}{\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}}$ pentru $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}] = 0$ au fost determinate constantele succesive de stabilitate.

Forma acestor curbe de extrapolare a arătat pentru sistemul $\text{Ag}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, formarea în soluție a doi complecși.

Rezultatele acestor calcule sînt trecute în tabela 1.

TABELUL Nr. 1

Rezultatele obținute pentru sistemul $\text{Ag(I)} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 25°C $\mu = 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

$\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}}$ mol/l	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{I}} - \varepsilon_{\text{II}}$ v	$\lg \psi$	$\psi \cdot 10^{-3}$	$\psi_1 \cdot 10^{-5}$	$\psi_2 \cdot 10^{-7}$	$\text{p}K_2$ ec. (12)
0,019102	0,2076	3,50912	3,229	1,690	0,832	6,94
0,022040	0,2146	3,62745	4,241	1,923	0,832	6,94
0,027288	0,2248	3,79986	6,307	2,331	0,814	6,93
0,031836	0,2317	3,91649	8,250	2,592	0,786	6,91
0,035816	0,2380	4,02298	10,545	2,944	0,794	6,91
0,039327	0,2435	4,11595	13,060	3,321	0,821	6,93
0,042448	0,2472	4,17849	15,084	3,554	0,837	6,92
0,045241	0,2510	4,24273	17,490	3,866	0,831	6,93
0,047755	0,2535	4,28498	19,275	4,036	0,826	6,93

$$K_1 = 9,0 \cdot 10^3 \quad K_2 = 8,19 \cdot 10^6 \quad \text{p}K_2 = 6,91$$

Constantele totale de stabilitate K_2 , ale sistemului $\text{Ag}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ au mai fost calculate, folosindu-se aceleași celule (I) și (II), prin metoda Böldlander [5] cu ajutorul relației:

$$\text{p}K_2 = \frac{\Delta\varepsilon}{0,05916} - 2 \lg C_{\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}} \quad (12)$$

În cazul de față cînd ionul de argint formează doi complecși, funcțiile de concentrație $\bar{n}$ și α_c devin:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 a + 2\beta_2 a^2}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2} \quad (13)$$

$$\alpha_c = \frac{\beta_c}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2} \quad (14)$$

unde pentru simplificare am notat cu a concentrația la echilibru a morfinei $f[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]$.

Ecuatiile (13) și (14) pot fi scrise și sub forma:

$$yP_1 + xP_2 = 1 \quad (15)$$

în care variabilele x și y sînt funcții de $\bar{n}$ și a sau α_c și a .

Parametrii P_1 și P_2 sînt corelați în diferite moduri cu constantele β_1 și β_2 .

Ținînd seama de (13) ecuația (15) poate lua de exemplu următoarea formă pentru $c = 0$:

$$\frac{\alpha_0 u}{1 - \alpha_0} P_1 + \frac{\alpha_0 a^2}{1 - \alpha_0} P_2 = 1 \quad (16)$$

unde

$$P_1 = \beta_1 \text{ și } P_2 = \beta_2 \text{ iar } y = \frac{\alpha_0 a}{1 - \alpha_0} \text{ și } x = \frac{\alpha_0 a^2}{1 - \alpha_0}$$

Dar $\alpha_0 = \frac{1}{\psi}$, deci putem scrie că:

$$y = \frac{a}{\psi - 1} \text{ și } x = \frac{a^2}{\psi - 1}$$

Astfel pentru o serie de valori experimentale a lui a se calculează valorile corespunzătoare pentru x și y (tabela 2) care se substituie în ecuația (15) și conduc la ecuațiile unei familii de drepte P_1-P_2

TABELUL Nr. 2
Variabilele x și y ale ecuației (15)

$C_{C_4H_9NO}$ mol/l	$\psi \cdot 10^{-3}$	$y^{-1} = \frac{\psi - 1}{a} \cdot 10^{-5}$	$x^{-1} = \frac{(\psi - 1)}{a^2} \cdot 10^{-7}$
0,019102	3,229	1,690	0,884
0,022040	4,241	1,923	0,872
0,027288	6,307	2,310	0,846
0,039327	13,060	2,320	0,844
0,042448	15,084	3,553	0,837
0,045241	17,490	3,865	0,854

Reprezentarea grafică a acestor drepte se face considerind, pentru fiecare din aceste drepte, punctele de coordonate $(y^{-1}, 0)$ și $(0, x^{-1})$ (fig. 1).

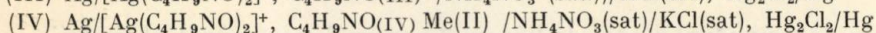
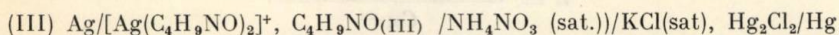
Deoarece β_1 și β_2 sînt constante, dreptele P_1-P_2 se intersectează în punctul de coordonate (β_1, β_2) .

Coordonatele de intersecție corespund valorilor corecte ale celor doi parametri. Sistemul de complexi $BA_n([Ag(C_4H_9NO)_n]^+)$ a căror constante β_n au fost determinate, cu ajutorul funcțiilor ψ și α_0 joacă rolul de sistem indicator a concentrației la echilibrul a coordonatului A , din sistemul competitiv, B, B', A . Verificarea prin cele trei metode a valorilor acestor constante ale sistemului indicator, indică exactitatea lor și existența în soluție a doi complecși.

Astfel se realizează trecerea dela B, B', A, b la B, B', A, a și deci posibilitatea studierii sistemului $B'A_n$, în cazul nostru $Me(II)-C_4H_9NO$.

Studiul sistemelor $Me(II)-C_4H_9NO$.

Pentru calcularea concentrației coordonatului, necesară calculării constantelor de stabilitate ale sistemelor $Me(II)-C_4H_9NO$ se construiesc două celule de forma:



care au tensiunea de difuziune constantă și unde $C_4H_9NO(III)$ reprezintă o concentrație cunoscută a coordonatului. Elementul (III) devine astfel un element de comparație. Măsurind tensiunea chimică a celor două elemente

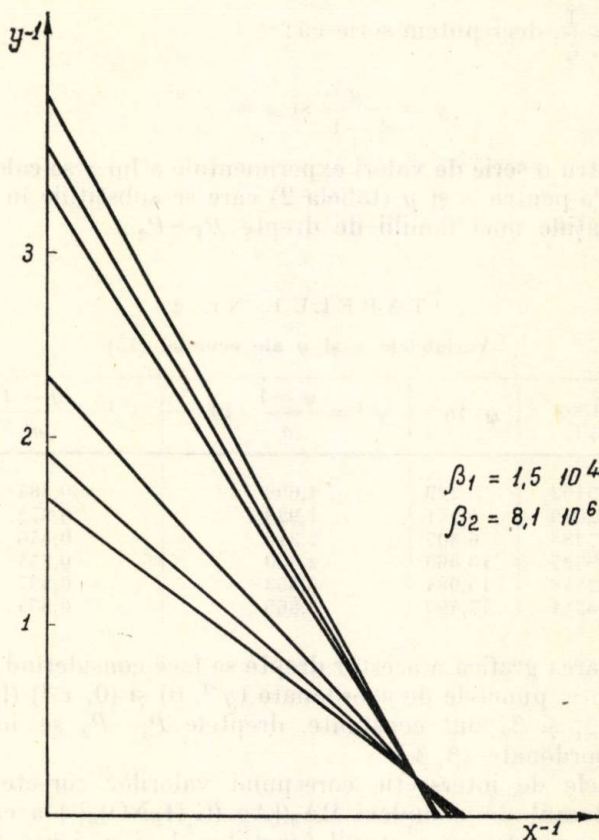


Fig. 1. — Reprezentarea grafică a familiilor de drepte $P_1 - P_2$; $P_1 = \beta_1 = 1,5 \cdot 10^4$; $P_2 = \beta_2 = 8,1 \cdot 10^6$

se poate măsura concentrația coordonatului în elementul (IV), adică $C_4H_9NO_{(IV)}$. Calculul concentrației libere de morfolină $[C_4H_9NO]$ se face folosind relația:

$$\lg[C_4H_9NO]_{(IV)} = \lg[C_4H_9NO]_{(III)} + \frac{\varepsilon_{(III)} - \varepsilon_{(IV)}}{2RT/F} \quad (16)$$

Din concentrația morfolinei totale și a celei libere pentru o serie de concentrații totale de Me(II) s-au calculat funcțiile Bjerrum:

$$\bar{n} = \frac{C_{C_4H_9NO} - [C_4H_9NO]}{C_{Me^{2+}}} \quad (17)$$

care dau numărul mediu de liganzi $\bar{n}$ pentru fiecare punct al titrării.

S-au trasat curbele de formare ale complexilor studiați, din valorile $\bar{n}$ și $-\lg[C_4H_9NO]$, care dau posibilitatea calculării constantelor parțiale de stabilitate. Rezultatele acestor determinări sînt trecute în tabelele 3,4,5 și 6.

TABELUL Nr. 3

Rezultatele obținute pentru sistemul Zn(II)—C₄H₉NO · 25°C μ = 2(NH₄NO₃)

C _{C₄H₉NO} mol/l	C _{Zn²⁺} mol/l	Δε = ε _{III} — ε _{IV} (V)	[C ₄ H ₉ NO]	p[C ₄ H ₉ NO]	$\bar{n}$
0,0010435	0,0792	0,1440	0,000632	4,19875	0,012
0,020666	0,0784	0,1531	0,001050	2,97886	0,250
0,030699	0,0776	0,1569	0,001449	2,83906	0,377
0,040538	0,0769	0,1592	0,001829	2,73772	0,502
0,050190	0,0761	0,1609	0,002180	2,66150	0,631
0,078074	0,0740	0,1654	0,003123	2,50542	1,013
0,095818	0,0727	0,1665	0,003752	2,42579	1,266
0,137478	0,0695	0,1659	0,005443	2,26413	1,899
0,175666	0,0666	0,1600	0,007803	2,10774	2,520
0,210800	0,0640	0,1483	0,011761	1,92951	3,064
0,243230	0,0615	0,1269	0,020581	1,68655	3,620
0,301142	0,0571	0,0718	0,074452	1,12811	3,968

TABELUL Nr. 4

Rezultatele obținute pentru sistemul Cd(II) — C₄H₉NO 25°C μ = 2(NH₄NO₃)

C _{C₄H₉NO} mol/l	C _{Cd²⁺} mol/l	— Δε = ε _{III} — ε _{IV} (V)	[C ₄ H ₉ NO]	p[C ₄ H ₉ NO]	$\bar{n}$
0,020666	0,1962	0,1974	0,000443	3,35322	1,103
0,030699	0,1940	0,2087	0,000528	3,27686	0,155
0,040538	0,1920	0,2160	0,0006057	3,21777	0,208
0,050190	0,1904	0,2177	0,000724	3,14010	0,260
0,078074	0,1850	0,2219	0,001401	2,98299	0,416
0,095818	0,1818	0,2194	0,001343	2,87181	0,519
0,137478	0,1739	0,2100	0,002307	2,63685	0,777
0,175666	0,1666	0,1982	0,003711	2,40358	1,032
0,210800	0,1600	0,1861	0,005637	2,24898	1,282
0,243230	0,1538	0,1751	0,008055	2,09392	1,529
0,301140	0,1428	0,1505	0,016200	1,79329	1,995
0,351330	0,1333	0,1308	0,027560	1,55979	2,428
0,468440	0,11111	0,0802	0,098360	1,00720	3,331
0,499260	0,1052	0,0706	0,136300	0,89841	3,545
0,527000	0,10000	0,0626	0,155850	0,80726	3,712

TABELUL Nr. 5

Rezultatele obținute pentru sistemul Co(II) — C₄H₉NO · 25°C μ = 2(NH₄NO₃).

C _{C₄H₉NO} mol/l	C _{Co²⁺} mol/l	— Δε = ε _{III} — ε _{IV} (V)	[C ₄ H ₉ NO]	p[C ₄ H ₉ NO]	$\bar{n}$
0,029702	0,08910	0,1836	0,000853	3,06890	0,323
0,058823	0,08823	0,1190	0,005805	2,23621	0,601
0,088340	0,08737	0,0982	0,013080	1,88379	0,883
0,133333	0,08571	0,0871	0,024480	1,61127	1,270
0,272720	0,08181	0,0637	0,078940	1,10268	2,369
0,391304	0,07826	0,0494	0,149600	0,82500	3,090
0,500000	0,07500	0,0402	0,228700	0,64078	3,617
0,600000	0,07200	0,0347	0,305401	0,51512	4,091
0,692307	0,06923	0,0317	0,535830	0,42762	4,606
0,857140	0,06428	0,0220	0,558601	0,25290	4,640

TABELA 6

Rezultatele obținute pentru sistemul Ni(II) — C_4H_9NO . $25^\circ C$ $\mu = 2$ (NH_4NO_3)

$C_{C_4H_9NO}$ mol/l	$C_{Ni^{2+}}$ mol/l	$-\Delta\varepsilon = \varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}$ (V)	$[C_4H_9NO]$	$p[C_4H_9NO]$	$\bar{n}$
0,001043	0,1980	0,1667	0,000040	4,3906	0,005
0,020666	0,1961	0,1880	0,000532	3,2737	0,103
0,020666	0,1961	0,1880	0,000532	3,2737	0,103
0,030699	0,1943	0,1993	0,000639	3,1944	0,155
0,040538	0,1920	0,2051	0,000749	3,1257	0,207
0,050190	0,1904	0,2089	0,000859	3,0656	0,260
0,078074	0,1850	0,2124	0,001251	2,9027	0,415
0,095818	0,1818	0,2115	0,001563	2,8061	0,518
0,137478	0,1739	0,2069	0,002451	2,6106	0,776
0,175666	0,1666	0,2005	0,003548	2,4500	1,033
0,210800	0,1600	0,1939	0,004843	2,3149	1,287
0,301142	0,1428	0,1667	0,011740	1,9301	2,026
0,351333	0,1333	0,1495	0,019150	1,7178	2,492
0,395250	0,1250	0,1306	0,031120	1,5070	2,913
0,434000	0,1176	0,1152	0,046120	1,3361	3,298
0,468444	0,1111	0,1027	0,063480	1,1973	3,645
0,527000	0,1000	0,0833	0,104201	0,9822	4,228
0,574900	0,0909	0,0702	0,146601	0,8337	4,711
0,632400	0,0833	0,0576	0,206101	0,6858	5,105

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru determinări au fost folosite soluții preparate din substanțe de puritate p.a. Merck în apă bidistilată.

Tăria ionică a tuturor soluțiilor a fost menținută constantă $\mu = 2$ cu azotat de amoniu.

Tensiunea chimică a fost măsurată cu ajutorul unei punți potențimetrice, cu o precizie de $\pm 0,01$ mV.

Celulele de măsurare au fost menținute la temperatura de $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$ cu ajutorul unui ultratermostat.

Interpretarea rezultatelor

Din graficul curbelor de formare $\bar{n} - p[C_4H_9NO]$ (fig. 2). s-au dedus numărul de complecși formați precum și constantele succesive de stabilitate:

$$k_n = \left(\frac{1}{[C_4H_9NO]} \right)_{\bar{n}=n-1/2} \quad (18)$$

care au fost rectificate folosind indicațiile lui Bjerrum [6].

Valorile obținute pentru constantele de stabilitate ale complecșilor studiați sint trecute în tabela 7.

TABELUL Nr. 7

Constantele de formare ale sistemelor studiate

Sistem	n	1	2	3	4	5	6	β_n
$\text{Zn}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	$p[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]_{\bar{n}=n-1/2}$	2,720	2,360	2,100	1,740			8,920
	$\lg k_n$	2,256	2,204	2,255	2,203			8,918
$\text{Cd}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	$p[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]_{\bar{n}=n-1/2}$	2,870	2,100	1,480	0,920			7,370
	$\lg h_n$	2,681	2,016	1,466	1,203			7,366
$\text{Co}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	$p[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]_{\bar{n}=n-1/2}$	2,360	1,440	1,000	0,660	0,300		5,760
	$\lg k_n$	2,221	1,189	0,884	0,737	0,775		5,800
$\text{Ni}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	$p[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]_{\bar{n}=n-1/2}$	2,800	2,180	1,680	1,240	0,880	0,540	9,320
	$\lg k_n$	2,535	2,084	1,646	1,164	0,933	0,968	9,330

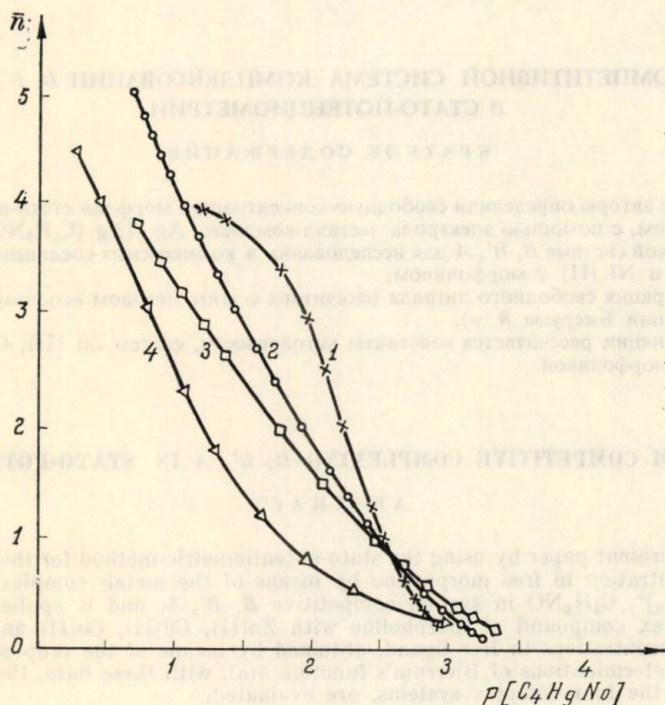


Fig. 2. — Curbele de formare ale sistemelor $\text{Zn}(\text{II}) - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (1); $\text{Ni}(\text{II}) - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (2); $\text{Cd}(\text{II}) - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (3); $\text{Co}(\text{II}) - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (4).

După cum se poate observa, curbele de formare ale sistemelor Zn^{2+} , $\text{Cd}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, indică formarea în soluție a cîte patru complecși.

Pentru sistemul $\text{Co}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, curba de formare indică existența în soluție și a complexului $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_5]^{2+}$ iar pentru $\text{Ni}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, complexul $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_6]^{2+}$, care ia naștere la o concentrație de morfolină mai mare de 1 mol/l.

20-V-1969

Universitatea București
Facultatea de chimie
Catedra de chimie analitică

BIBLIOGRAFIE

- [1] F. C. Rossotti, H. Rossotti: „The Determination of Stability Constants” Mc. Graw-Hill, Baak, Co New York, 1961.
- [2] C. Luca, V. Magearu, Gr. Popa: J. Electroanal. Chem. 12, 45, (1966).
- [3] Gr. Popa, V. Magearu, E. Dăscălescu: Analele Universității București 16, (2) 67, (1967)
- [4] J. Leden: Z. Phys. Chem. A-188, 160 (1941)
- [5] G. Böldlander, W. Eberlein: Ber. dtsh. chem. Ger. Berlin, 36, 3945 (1905)
- [6] J. Bjerrum: „Metal ammine formation in aqueous solution” Copenhagen, 1957-

КОМПЕТИТИВНОЙ СИСТЕМА КОМПЛЕКСОВАНИИ B, B', A В СТАТО-ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе авторы определили свободную концентрацию морфлин стато-потенциометрическим методом, с помощью электрода металл-комплекс $\text{Ag} / [\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_n]^+$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ в конкурентивной системе B, B', A для исследования в комплексных соединений $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с морфолином.

Концентрация свободного лиганда рассчитана с этим методом используется для определения функции Бжерума $\bar{n}(a)$.

Этой функции рассчитывается константы устойчивости, систем $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с морфолиной.

THE SYSTEM COMPETITIVE COMPLEXING B, B', A IN STATO-POTENTIOMETRY

ABSTRACT

In the present paper by using the stato-potentiometric method for the determination of the concentration in free morpholine by means of the metal-complex electrode $\text{Ag} / [\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_n]^+$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ in system competitive B, B', A , and is applied in the study of the complex compound of morpholine with $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$.

The concentrations in free ligand, obtained by means of the proposed method are used in the determinations of Bjerrum's function $\bar{n}(a)$, with these data, the step stability constants of the four complex systems, are evaluated.

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A UNOR SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU CU NUCLEU PIRIDINIC

I. Influența substituenților din nucleul piridinic

EM. BĂRBULESCU și A. GREFF

S-a studiat efectul naturii și poziției substituenților (CH_3 , C_6H_5 , CH_2OH) din nucleul piridinic asupra conductibilității soluțiilor apoase ale clorurilor de amoniu cuaternar cu catenă lungă. În toate cazurile curbele de conductibilitate prezintă inflexiuni caracteristice electroliților coloidal. Din curbele de conductibilitate s-au determinat valorile concentrației critice micelare (c.c.m.). S-a observat că cea mai mare influență asupra valorii c.c.m. o produce prezența radicalului metil în pozițiile α sau β ale nucleului piridinic. Influențele observate au fost interpretate prin efecte de natură electrostatică, impedimente sterice și de solvatare.

Compușii cuaternari de amoniu care conțin cel puțin un radical hidrocarbonat cu catenă lungă sint cunoscute, datorită comportării lor în soluții apoase, sub denumirea de electroliți coloidal cationici.

Curbele de conductibilitate ale electroliților coloidal cationici prezintă, spre deosebire de cele ale electroliților obișnuiți, variații bruște cu concentrația.

Această comportare a electroliților coloidal cationici s-a explicat pe baza formării de micle în soluții apoase.

Pentru a se clarifica concepțiile Hartley [1] și Mc Bain [2] privind formarea micelilor și proprietățile electrolitice ale acestora, s-a folosit conductibilitatea electrică la determinarea concentrației critice micelare (c.c.m.).

În general, accentul s-a pus pe studiul lungimii catenelor hidrocarbonate [3], numărul acestora [4], natura anionului [5] și influența diverselor adausuri [6].

Totuși, pînă în prezent, nu se pot formula corelații sigure între structura moleculelor amfipatice și capacitatea lor de asociere în micle.

Studiul de față a fost întreprins în scopul determinării efectului naturii și poziției substituenților din nucleul piridinic asupra conductibilității soluțiilor apoase ale sărurilor de amoniu cuaternar cu catenă lungă. Substituenții aleși au fost grupările metil, fenil și metilol în pozițiile α , β sau γ ale nucleului piridinic.

Rezultatele obținute au fost comparate cu cele cunoscute din literatură [7] pentru clorura de N-cetil-piridiniu.

Modul de lucru

Determinările de conductibilitate s-au efectuat la un conductometru Radiometer tip CDM₂ folosind o celulă cu constantă 0,762 cm⁻¹.

Compușii studiați au fost sintetizați și purificați după metodele descrise anterior [8,9].

Soluțiile au fost preparate prin cîntărire în baloane cotate de 25 ml.

Determinările de conductibilitate s-au efectuat, acolo unde a fost posibil, pe domeniul de concentrație de la $4 \cdot 10^{-4}$ M pînă la 0,7 M.

S-a lucrat la temperaturile de 20°, 30° și 40°C. Din datele obținute s-au calculat conductivitățile specifice (κ) și apoi conductivitățile echivalente (λ).

Rezultate și discuții

În figurile 1,2,3 și 4 sint prezentate conductivitățile echivalente ale compușilor studiați în funcție de radicalul concentrației, la temperaturile de 20°, 30° și 40°C.

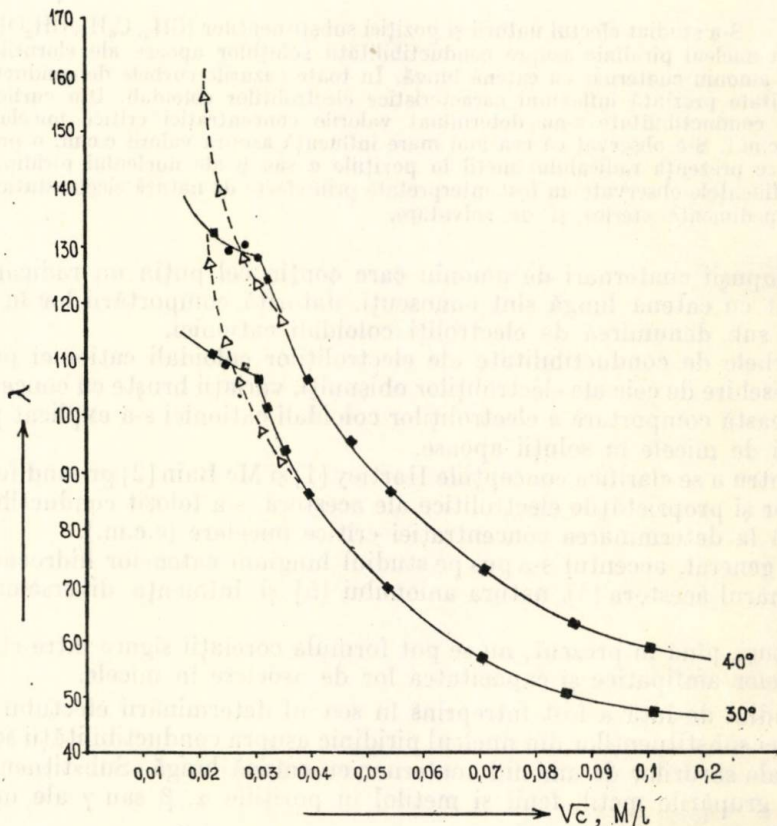


Fig. 1. — Conductivitățile echivalente ale clorurilor de N-cetil- γ -metil-piridiniu (■) și N-cetil γ -fenil-piridiniu (Δ) la temperaturile 30° și 40°.

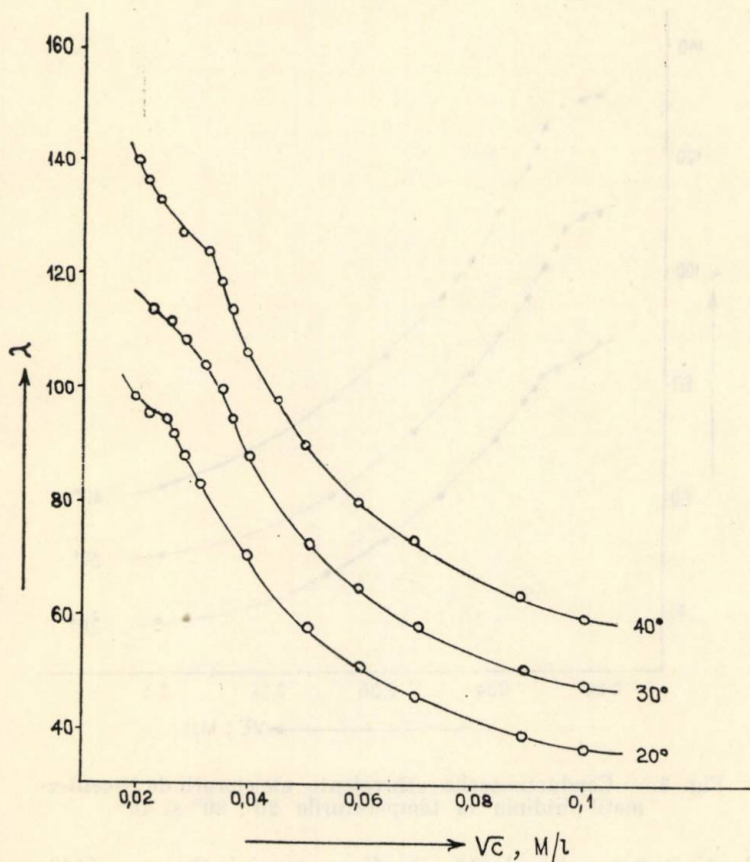


Fig. 2. — Conductivitățile echivalente ale clorurii de N-cetil-β-metil-piridiniu la temperaturile 20°, 30° și 40°

Datorită solubilității lor limitate în apă, clorurile de N-cetil-γ-metil-piridiniu și N-cetil-γ-fenil-piridiniu au fost studiate numai la temperaturile de 30° și 40° și pe un domeniu mic de concentrație ($5 \cdot 10^{-4}$ M — $5 \cdot 10^{-3}$ M).

Figurile 5a și 5b prezintă o comparație a conductivităților echivalente ale clorurilor de amoniu cuaternar obținute de la piridine substituie, cu aceea a clorurii de N-cetil-piridiniu. Comparația lor se face pe un domeniu larg de concentrație ($4 \cdot 10^{-4}$ M—0,7M).

După cum se observă din fig. 5a și 5b, în toate cazurile curbele de conductibilitate prezintă inflexiuni caracteristice electroliților coloidalii [10] și care corespund la trei domenii distincte de concentrație.

Un domeniu de concentrație pînă la $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ M în care conductivitatea echivalentă variază linear cu radicalul concentrației. Pentru acest domeniu s-au calculat pantele teoretice (S) din relația Onsager și au fost comparate cu valorile experimentale.

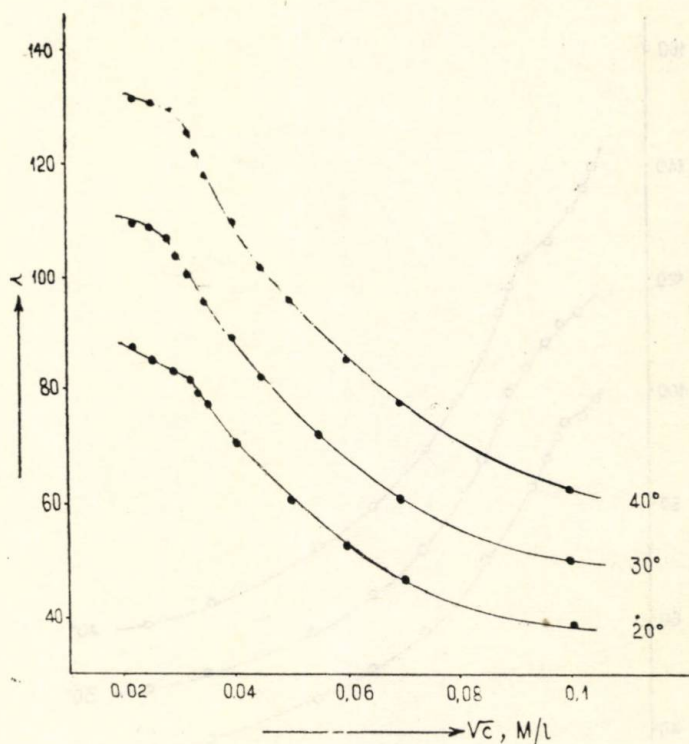


Fig. 3. — Conductivitățile echivalente ale clorurii de N-cetil- α -metil-piridiniu la temperaturile 20°, 30° și 40°

Conductivitatea echivalentă, conform teoriei Onsager [11], este dată de relația:

$$\lambda = \lambda_0 - S\sqrt{c}$$

$$S = \frac{82,4}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{8,2 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \lambda_0$$

în care

D = const. dielectrică

η = viscozitatea

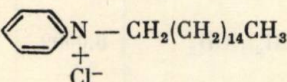
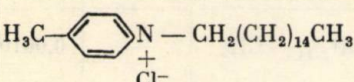
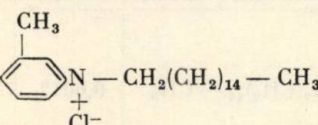
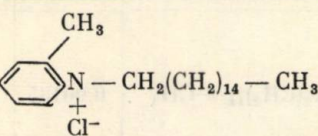
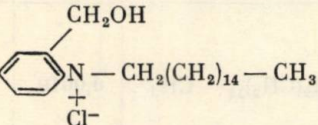
T = temperatura absolută

λ_0 = conductivitatea echivalentă limită extrapolată la concentrația zero.

După cum se vede din tabelul I, în toate cazurile s-a observat o abatere în plus mare față de valoarea teoretică.

Deviațiile în plus de la panta teoretică Onsager s-au observat și în alte studii asupra electrolitilor coloidali [12] și au fost atribuite fie prezenței unor agregate mici înainte de concentrația critică micelară fie interacției compuşilor cu moleculele de solvent.

TABELUL Nr. I

Nr.	COMPUSUL	S teoretic	S exp.
I		38,89	786
II		37,09	560
III		40,62	780
IV		36,09	457
V		45,04	1625

Deviația cea mai mare de la panta teoretică Onsager se observă în cazul compusului care conține o grupare CH_2OH pe nucleul piridinic.

Scăderea bruscă a conductivității la concentrații mai mari de $9 \cdot 10^{-4}$ M corespunde asocierii ionilor simpli în micle și deci concentrației critice micelare.

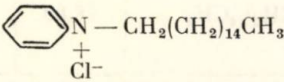
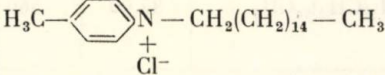
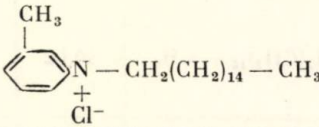
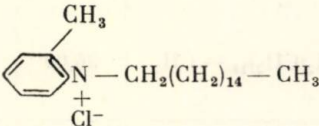
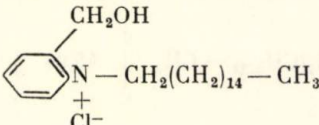
Pentru determinarea valorilor concentrației critice micelare a compuşilor studiați, s-a folosit metoda descrisă de Stigter [12] (fig. 6).

În tabelul II sint cuprinse valorile c.c.m. pentru compușii studiați în funcție de temperatură.

După cum se observă din tabelul II, valoarea c.c.m. este influențată de natura și poziția substituenților din nucleul piridinic. Astfel, introducerea unui radical metil pe nucleul piridinic în pozițiile α sau β , produce o creștere a valorii c.c.m. față de aceea a compusului fără substituent (I). Influența este mai accentuată cînd substituentul se află în poziția α , probabil, datorită efectelor de împiedicare sterică.

Valoarea c.c.m. în cazul clorurii de N-cetil- γ -metil-piridiniu (II) pentru temperaturile de 30° și 40°C este mai mică decît a izomerilor care conțin radicalul metil în poziția α sau β , fiind practic foarte apropiată de aceea a compusului fără substituent pe nucleul piridinic (I). Deci prezența radicalului metil în poziția γ a nucleului piridinic nu produce o influență remarcabilă.

TABELUL Nr. II

Nr.	C o m p u s u l	Temperatura °C		
		20	30	40
I	*) 	0,0009	0,0010	0,0011
II		—	0,00105	0,0011
III		0,0012	0,00125	0,00135
IV		0,00135	0,00150	0,00175
V		0,0010	0,0011	0,0012

*) Valoarea c.c.m. pentru clorura de N-cetil-piridiniu (I) determinată de Hartley [7] la temperatura de 30°C este de 0,0009 moli/l.

Prezența unei grupări CH_2OH pe nucleul piridinic în poziția α (V) produce o creștere mică a valorii c.c.m. față de clorura de N-cetil-piridiniu (I).

Valoarea c.c.m. a compusului (V) este foarte apropiată de aceea a compusului $[\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]^+ \text{Cl}^-$ (0,0012 moli/l) determinată de Ralston și colab. [13].

Se remarcă diferența mare de influență pentru compușii în care poziția α este ocupată de gruparea CH_3 sau CH_2OH .

În ceea ce privește variația c.c.m. cu temperatura, cea mai mare influență se observă în cazul compusului care conține un radical metil în poziția α . Variația este mai mică pentru radicalul metil din poziția β a nucleului piridinic. Cea mai mică variație cu temperatura se observă în cazul substituentului metil din poziția γ și a grupării CH_2OH din poziția α a nucleului piridinic. De fapt, atît valorile c.c.m. ale acestor compuși cit și variațiile lor cu temperatura sînt apropiate de acelea ale clorurii de N-cetil-piridiniu. S-ar putea spune, că în acest caz, prezența substituenților nu influențează valoarea c.c.m. sau o influențează în măsură foarte mică.

În schimb, substituenții metil din pozițiile α sau β , influențează într-o măsură mai mare valoarea c.c.m. cit și stabilitatea miclei, după cum se ob-

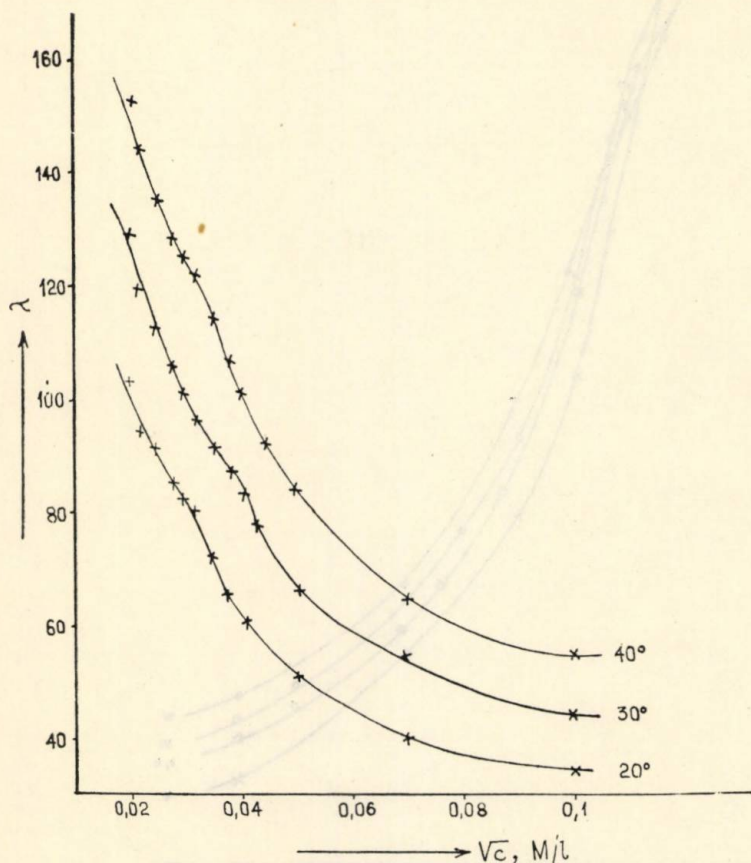


Fig. 4. — Conductivitățile echivalente ale clorurii de N-cetil-(α -metil)-piridiniu la temperaturile 20°, 30° și 40°.

servă din variațiile c.c.m. cu temperatura. Probabil, în acest caz, micellele sînt mai labile.

Aceasta se poate vedea și din variațiile pe care le suferă conductibilitățile compușilor I—V cu concentrația în cel de al treilea domeniu de concentrație ($5 \cdot 10^{-2}$ M — 0,7 M) în care curbele de conductivitate prezintă maxime.

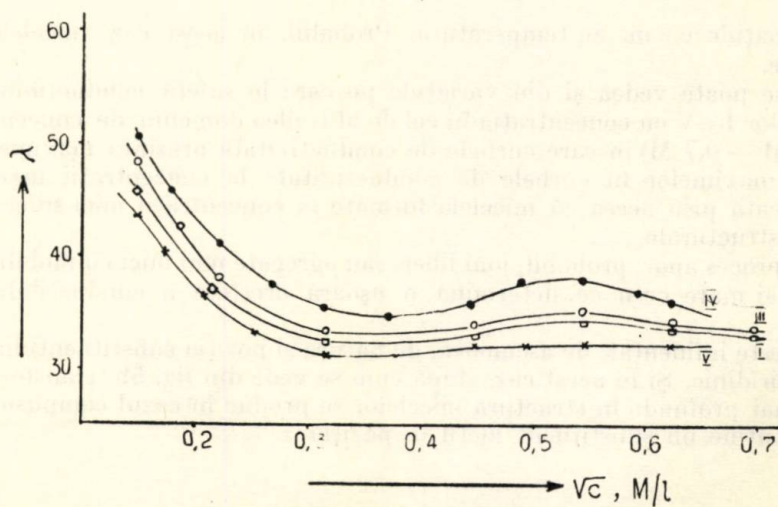
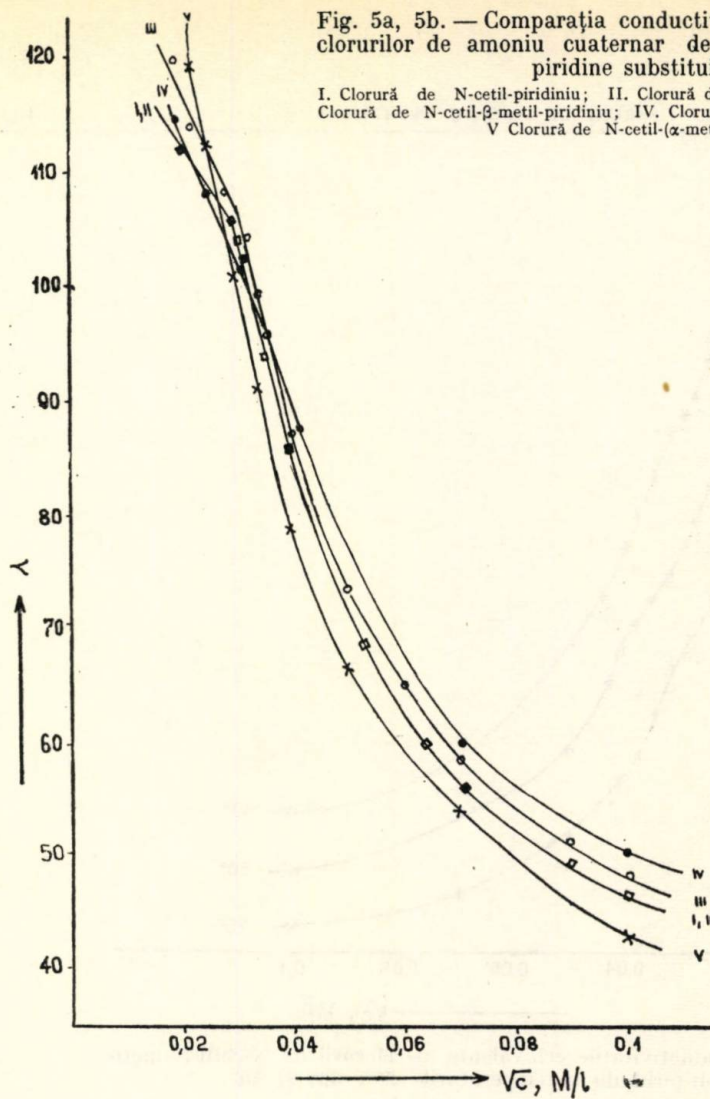
Apariția maximelor în curbele de conductivitate la concentrații mari poate fi explicată prin aceea că micellele formate la concentrații mici suferă transformări structurale.

În acest proces apar, probabil, ioni liberi sau agregate mai mici cu mobilitate relativ mai mare ceea ce determină o ușoară creștere a conductibilității [14].

Procesul este influențat, de asemenea, de natura și poziția substituentului din nucleul piridinic. Și în acest caz, după cum se vede din fig. 5b, transformările cele mai profunde în structura micellelor se produc în cazul compusului IV care conține un substituent metil în poziția α .

Fig. 5a, 5b. — Comparația conductivităților echivalente ale clorurilor de amoniu cuaternar derivate de la piridină și piridine substituie:

I. Clorură de N-cetil-piridiniu; II. Clorură de N-cetil- γ -metil-piridiniu; III. Clorură de N-cetil- β -metil-piridiniu; IV. Clorură de N-cetil- α -metil-piridiniu; V Clorură de N-cetil-(α -metilol)-piridiniu.



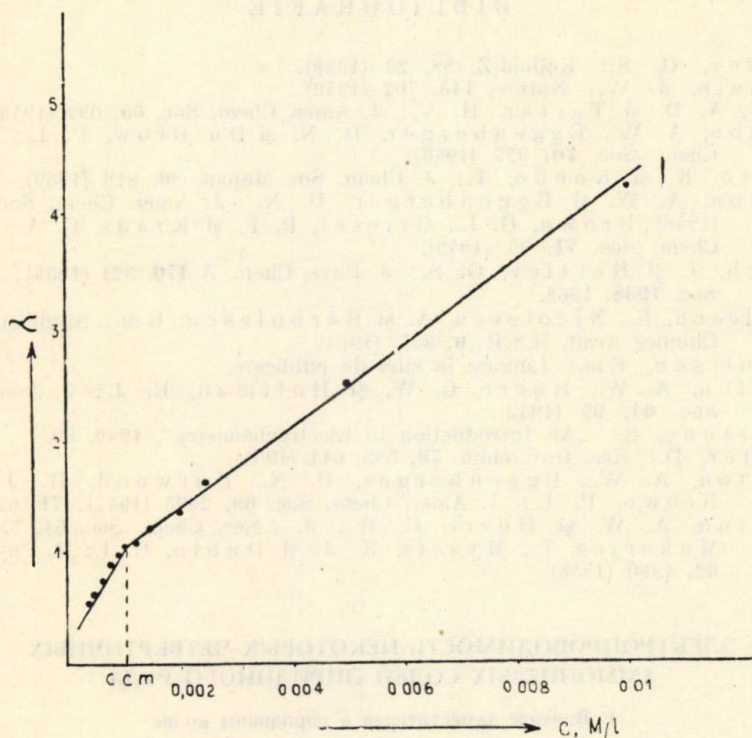


Fig. 6. — Determinarea concentrației critice micelare (c.c.m.).

Prezența grupării metil în poziția β influențează mai puțin, încît comportarea compusului III la concentrații mari se apropie de aceea a clorurii de N-cetil-piridiniu (I).

Cea mai mică variație a conductivității cu concentrația o prezintă compusul V. În acest caz, este posibil ca micellele ionice formate deasupra c.c.m. să nu mai sufere transformări structurale profunde. Aceste micelle, în general, au o conductivitate mai mică, probabil, datorită solvării mai mari produsă de prezența grupării CH_2OH .

În concluzie, putem spune că posibilitatea de asociere a compușilor cuaternari de amoniu în micelle poate fi influențată de impedimente sterice, precum și de efectele reciproce electrostatice dintre grupele polare cauzate de prezența diversilor substituenți pe nucleul piridinic.

Academia R.S.R.
Secția Fizico-Chimie Macromoleculelor
și Coloizilor
Catedra de Chimie Fizică
a Universității București

BIBLIOGRAFIE

1. Hartley, G. S.: Kolloid-Z, 88, 22 (1939).
2. Mc. Bain, J. W.; Nature, 145, 702 (1940).
3. Scott, A. B. și Tartar, H. V.: J. Amer. Chem. Soc. 65, 692 (1943).
4. Ralston, A. W., Eggenberger, D. N. și Du Brow, P. L.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 977 (1948).
5. Meguro, K. și Kondo, T.: J. Chem. Soc. Japan. 80, 818 (1959).
6. Ralston, A. W. și Eggenberger, D. N.; J. Amer. Chem. Soc. 70, 983 (1948); Brown, G. L., Grieser, P. F. și Kraus, C. A.; J. Amer. Chem. Soc. 71, 95 (1949).
7. Malsch, J. și Hartley, G. S.; J. Phys. Chem. A 170, 321 (1934); J. Chem. Soc. 1938, 1968.
8. Angelescu, E., Nicolescu, A. și Bărbulescu, Em.: Studii și Cercetări Chimice Acad. R.S.R. 6, 357 (1961).
9. Bărbulescu, Em.: Lucrare în curs de publicare.
10. Ralston, A. W., Hoerr, C. W. și Hoffman, E. J.; J. Amer. Chem. Soc. 64, 97 (1942).
11. Glasstone, S.: „An Introduction to Electrochemistry“, 1949, 89.
12. Stigter, D.: Rec. trav. chim. 73, 593, 611 (1954).
13. Ralston, A. W.: Eggenberger, D. N., Harwood, H. J. și Du Brown, P. L.: J. Amer. Chem. Soc. 69, 2095 (1947); 71, 672 (1949).
14. Ralston, A. W. și Hoerr, C. W.: J. Amer. Chem. Soc. 64, 772 (1942); Mukerjee, P., Mysels, K. J. și Dubin, C. I.: J. Phys. Chem. 62, 1390 (1958).

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПИРИДИНОГО РЯДА

I. Влияние заместителей в пиридине коле

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе авторы изучали влияние природы и положения заместителей (CH_3 , C_6H_5 , CH_2OH) пиридинового кольца на электропроводности водных растворов четвертичных аммониевых хлоридов имеющих при азоте длинную алифатическую цепь. Во всех случаях кривые электропроводности имеют перегиба характерные для коллоидальных электролитов. Из этих кривых определились величины критической концентрации мицеллообразования (К.К.М.). Обнаружилось что самое большое влияние на величине К.К.М. производит присутствие метильного радикала, в положении α и β пиридинового кольца. Обнаруженные влияния авторы считают что являются вследствие стерических затруднении, электростатических действий и эффекты сольватации.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE CU ARSINE TERȚIARE

II. Combinații complexe ale platinei (II) cu tritolilarsine

D. NEGOIU și V. ȘERBAN

S-au preparat compușii de tipul $[PtX_2L_2]$ [$X = Cl, Br, I, NO_2$; $L = As-(o-tolil)_3, As(m-tolil)_3, As(p-tolil)_3$, și s-a urmărit variația stabilității lor în funcție de poziția substituentului din inelul aromatic. Această variație a fost corelată cu poziția benzii dată de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ în spectrul electronic al liganzilor neutri. Se dau spectrele electronice ale unora din compușii separați.

Introducere

Într-o notă anterioară ⁽¹⁾ s-a arătat că stabilitatea combinațiilor complexe ale platinei (II) cu triarilarsine depinde de numărul de grupări metil grefate pe inelul aromatic. Din spectrele electronice ale arilarsinelor ^(2,3) se observă că energia maximului de absorbție al benzii dată în tranziția $n \rightarrow \pi^*$ se deplasează spre energii din ce în ce mai mici pe măsură ce crește substituția la nucleul benzenic. Cum această tranziție implică excitarea unui electron din dubletul neparticipant al atomului de arsen într-un orbital de antilegătură al nucleului benzenic ⁽⁴⁾, deplasarea spre roșu a benzii corespunzătoare dovedește că dubletul electronic al atomului donor este implicat în măsură din ce în ce mai mare în interacția de conjugare cu nucleul aromatic. Cea mai mare descreștere a maximului benzii $n \rightarrow \pi^*$ și deci a stabilității compușilor obținuți se observă la trecerea de la derivații monosubstituiți la cei disubstituiți și, respectiv, trisubstituiți. În nota citată s-a raportat prepararea combinațiilor complexe ale platinei (II) cu trixilarsina și trimezilarsina și s-a constatat că, într-adevăr stabilitatea scade cu creșterea substituției. O descreștere asemănătoare, dar mai lentă, se observă la derivații monosubstituiți ai trifenilarsinei în funcție de poziția grupării metil față de atomul de arsen. Metil-substituția la nucleul aromatic mărește, prin efecte inductive, densitatea de electroni pe atomul donor, respectiv capacitatea σ — donoare la ligandului. Creșterea bazicității ligandului pe această cale este însă însoțită de o accentuare a impedimentelor sterice, proporțională cu numărul grupărilor metil substituite și cu apropierea de atomul donor.

În prezenta lucrare se descriu compuși de același tip — $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$; $\text{L} = \text{As oT}_3$ (tri-o-tolilarsina), As mT_3 (tri-m-tolilarsina) și As pT_3 (tri-p-tolilarsina)] și se urmărește variația stabilității lor în funcție de poziția substituentului.

Rezultate și discuții

Toate combinațiile complexe descrise în acest articol au fost sintetizate prin aceeași metodă: tratarea pe baie de apă a soluției alcoolice a arsinei corespunzătoare, la care s-a adăugat o soluție apoasă de halogenură sau azotit de sodiu, cu o soluție alcoolică de acid hexacloroplatin (IV) hexahidratat. Încercările făcute în condiții identice de a prepara compuși de același tip cu $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$, n-au dus la niciun rezultat.

Compusul $[\text{PtCl}_2(\text{As pT}_3)_2]$ a fost preparat și de L. Malatesta și C. Cariello ⁽⁵⁾ prin refluxarea unei suspensii de K_2PtCl_4 și tri-p-tolil-arsină, ca intermediar pentru obținerea unor compuși ai platinei (0). Clorurile se pot prepara probabil și dacă se pleacă de la PtCl_2 și triarilarsina corespunzătoare, prin refluxare în xilen sau alt solvent așa cum a fost obținută dicloro-bis-(trixililarsino) platina (II)⁽¹⁾.

Rezultatele analizei compușilor sintetizați sint date în tabelul 1.

TABELUL Nr. 1

Combinațiile complexe ale platinei (II) cu o-, m-, și p-tolilarsina

COMPUSUL	Teoretic (%)			Găsit (%)		
	C	H	Pt	C	H	Pt
$[\text{PtCl}_2(\text{As(o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	52,27	4,40	20,26	52,10	4,20	20,95
$[\text{PtBr}_2(\text{As(o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	47,95	4,03	18,56	47,50	4,18	18,65
$[\text{PtI}_2(\text{As(o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	44,01	3,69	17,04	44,2	3,80	17,20
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{As(o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	51,25	4,30	19,54	51,3	4,15	19,74
$[\text{PtCl}_2(\text{As(m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	52,27	4,40	20,26	52,4	4,69	20,04
$[\text{PtBr}_2\text{As(m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	47,95	4,03	18,56	48,03	4,20	18,34
$[\text{PtI}_2\text{As(m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	44,01	3,69	17,04	44,5	3,55	17,32
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{As(m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	51,25	4,30	19,54	51,0	4,12	19,8
$[\text{PtCl}_2(\text{As(p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	52,27	4,40	20,26	52,90	4,67	20,5
$[\text{PtBr}_2(\text{As(p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	47,95	4,03	18,56	47,5	4,20	18,3
$[\text{PtI}_2(\text{As(p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	44,01	3,69	17,04	43,43	3,50	17,63
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{As(p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	51,25	4,30	19,54	51,23	4,04	19,2

Compușii $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ sînt plan-patrați, diamagnetici și neelectroliti în nitrobenzen. Ei sînt greu solubili în toți solvenții încercați, pentru care motiv n-au putut fi efectuate determinări ale momentului de dipol, necesare stabilirii configurației geometrice.

Proprietățile compușilor obținuți sint date în tabelul 2.

TABELUL Nr. 2

Proprietățile combinațiilor complexe ale platinei (II) cu tri-toliarsine

COMPUSUL	Culoare	p.t. (°C)	Conductibilitate molară		η (%)
			Conc $10^{-3}M$	$\Omega^{-1}cm^2$ ($PhNO_2$, 22°C)	
$[PtCl_2(As\ oT_3)_2]$	galben	280 (desc)	0,90	1,25	45
$[PtBr_2(As\ oT_3)_2]$	galben-închis	291 (desc)	0,96	1,66	30
$[PtI_2(As\ oT_3)_2]$	roșu-brun	225 (desc)	0,85	1,90	18
$[Pt(NO_2)_2(As\ oT_3)_2]$	alb	290 (desc)	1,05	1,39	50
$[PtCl_2(As\ mT_3)_2]$	galben-pal	226	1,07	0,74	86
$[PtBr_2(As\ mT_3)_2]$	galben	233	0,99	1,04	90
$[PtI_2(As\ mT_3)_2]$	roz-roșu	218	0,96	1,16	95
$[Pt(NO_2)_2(As\ mT_3)_2]$	alb	238	1,02	1,70	90
$[PtCl_2(As\ pT_3)_2]$	galben-pal	288	0,88	1,20	85
$[PtBr_2(As\ pT_3)_2]$	galben	287	1,01	1,35	90
$[PtI_2(As\ pT_3)_2]$	roz-piersică	253	0,90	1,44	80
$[Pt(NO_2)_2(As\ pT_3)_2]$	alb	280 (desc)	0,98	1,49	100

Luind în considerare poziția benzii $n \rightarrow \pi^*$ în spectrul electronic al arsi-nelor (tabelul 3) precum și faptul că au putut fi separați compuși ai platinei (II) cu trixilarsina și cu trimezilarsina, se putea prevedea posibilitatea ob-ținerii, ca și stabilitatea relativă a compușilor cu tritoliarsina. Variației mari a maximului benzii discutate (de la 2465 Å pentru trifenilarsină la 2565 Å pentru trixilarsină și 2740 Å pentru trimezilarsină) îi corespunde o variație mai mare a stabilității combinațiilor complexe respective.

În cazul tritoliarsinelor valorile maximului de absorbție ale benzii $n \rightarrow \pi^*$ sînt 2480 Å pentru tri-p-toliarsină, 2490 Å pentru tri-m-toliarsină și respectiv 2550 Å pentru tri-o-toliarsină. Pe baza acestor valori, alți factori nefiind luați în considerare, se poate prevedea pentru compușii $[PtX_2(AspT_3)_2]$ și $[PtX_2(As\ mT_3)_2]$ o stabilitate identică și apropiată de cea a derivaților analogi ai trifenilarsinei, iar pentru $[PtX_2(AsoT_3)_2]$ se așteaptă o stabilitate mai mică comparabilă, cu cea a derivaților trixilarsinei. În lipsa unui criteriu riguros cantitativ, pre-viziunile sînt confirmate de randamentul scăzut cu care se obțin derivații tri-o-toliarsinei.

Intrucît efectul liganzilor asupra energiei orbitalilor d este mult mai complicat în cazul complexilor plan-patrați, atribuirea benzilor observate în spec-trele electronice ale acestora este o problemă mult mai dificilă ⁽⁶⁾ în raport cu atribuirile benzilor din spectrele electronice ale complexelor octaedrice. Aflindu-se pe direcția legăturilor, orbitalul care are în cea mai mare măsură caracter $d_{x^2-y^2}$ este mai puțin stabil decît toți ceilalți orbitali d. Tot pe baza efectelor electrostatice se ajunge la concluzia că orbitratul d_{xy} este mai puțin stabil decît orbitalii d_{xz} și d_{yz} , dublu degene-

TABELUL Nr. 3

Maximele benzii date de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ în cîteva arilarsine

Arsina terțiară	λ (Å)
AsPh ₃	2465
As oT ₃	2550
As mT ₃	2490
As pT ₃	2480
As xilil ₃	2565
As mezitil ₃	2740

rați, iar aceștia mai puțin stabili decât d_{z^2} . Poziția orbitalului d_{z^2} este însă fixată cu mai puțină certitudine deoarece, pe de o parte, simple calcule electrostatice nu duc la concluzii sigure în ceea ce privește ordinea orbitalilor d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} , iar pe de altă parte, așa cum arată teoria orbitalilor moleculari, având aceeași simetrie, orbitalul d_{z^2} se poate amesteca cu orbitalul s , dând o combinație ce poate fi concentrată fie în planul moleculei fie în afara acestuia. H.B. Gray și C.J. Ballhausen⁽⁷⁾ au presupus următoarea succesiune a orbitalilor 5d ai platinei: $(d_{xz}, d_{yz}), (d_{z^2}), (d_{xy}), (d_{x^2-y^2})$. R. F. Fenske și col⁽⁸⁾ au propus aceeași succesiune considerând problema în termenii teoriei electrostatice a câmpului cristalin. J. Chatt și col⁽⁶⁾, iar mai recent D.S. Martin^(9,10) au propus succesiunea $(d_{z^2}), (d_{xz}, d_{yz}), (d_{xy}), (d_{x^2-y^2})$. Din nefericire spectrul electronic al K_2PtCl_4 , atît în stare solidă cît și în diverși solvenți, poate fi interpretat prin ambele scheme⁽¹¹⁾. D. S. Martin⁽⁹⁾, în încercarea de a ridica aceste ambiguități, a studiat structura vibrațională fină a spectrului polarizat la temperaturi joase și a conchis că ultima secvență de orbitali este cea mai probabilă. H. Busch și H. B. Gray⁽¹²⁾ presupun orbitalul d_{z^2} ca fiind cel mai stabil în ionul plan-patrat $PtCl_4^{2-}$ dar că el se destabilizează în raport cu orbitalii d_{xz}, d_{yz} la înlocuirea halogenului cu amină, datorită caracterului electronic diferit al acestor donori. Dar A. Pidcock, R. E. Richards și L.M. Venanzi⁽¹³⁾, corelînd benzile din spectrele complexilor trans- $[PtCl_2(amină)_2]$, trans- $[PtCl_2(amină)L]$ și trans- $[PtCl_2L_2]$ ($L = PR_3, AsR_3$), în care observă o deplasare gradată a benzilor, susțin că o astfel de inversiune nu are loc, orbitalul d_{z^2} fiind în toate cazurile cel mai stabil. Așadar, presupunînd că în starea fundamentală $^1A_{1g}$ a complexilor de tipul $[PtX_2L_2]$, ionul Pt^{2+} are configurația (numai pentru electronii d): $(d_{z^2})^9, (d_{xz}, d_{yz})^4, (d_{xy})^2, (d_{x^2-y^2})^0$, rezultă că sînt posibile trei tranziții

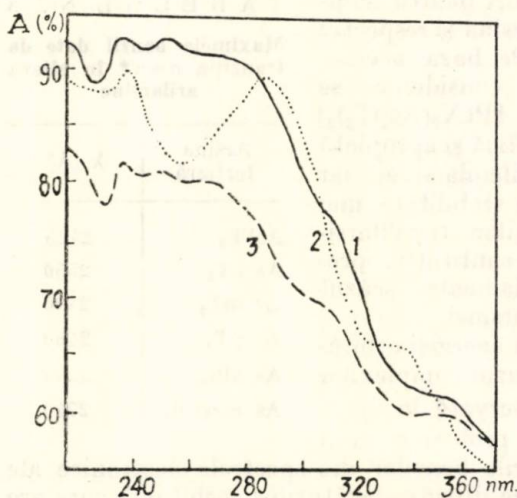


Fig. 1. — Spectrul de absorbție în ultraviolet al 1 — $[PtCl_2(Asm; T_3)_2]$, 2 — $[PtCl_2(Aso; T_3)_2]$ și 3 — $[PtCl_2(As pT_3)_2]$.

intense singlet — singlet și trei-patru tranziții, mai puțin intense, interzise de spin, singlet — triplet. Problema atribuirii benzilor observate este în particular dificilă în cazul platinei deoarece cuplarea spin-orbită este atît de puternică la elementele celei de a treia serii de metale tranziționale încît intensitatea tranzițiilor singlet — triplet se poate apropia de cea a tranzițiilor permise de spin.

Corelarea benzilor observate în spectrele electronice ale unor compuși sintetizați în această lucrare (fig. 1 și 2; tabelul 4) cu cele ale K_2PtCl_4 și $[PtCl_2(Asbutil)_2]$ ne tentează să facem următoarele atribuiri: este foarte probabil ca banda de la 28.570 cm^{-1} (350 nm.) din spectrul p — și m — tolil derivaților să corespundă

pundă benzii de la 26.300 cm^{-1} din PtCl_4^{2-} care se știe să este polarizată x, y (9, 10, 14, 15). Presupunând un mecanism de intensitate vibronică, în microsimetria D_{4h} va fi posibilă numai o singură bandă ce poate fi polarizată exclusiv în xy: $x, y \rightarrow x^2 - y^2$. Așadar, banda de la 350 nm. observată în spectrul compușilor menționați mai sus corespunde unei tranziții permise de spin, $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$. Banda bine conturată de la 30.675 cm^{-1} (326 nm.) din spectrul o — tolil derivatului, ca și benzile mai puțin distincte de la 31.430 cm^{-1} (315 nm.) și (32258 cm^{-1} (310 nm.) din spectrul p- respectiv m- tolil derivatului ar corespunde benzii de la 29.500 cm^{-1} din spectrul

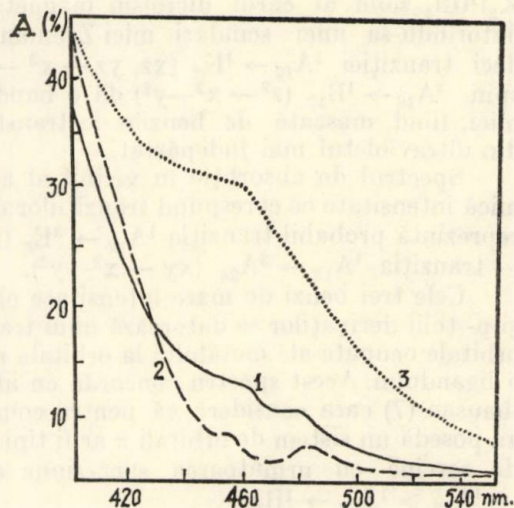


Fig. 2. — Spectrul de absorbție în vizibil al 1 — $[\text{PtCl}_2(\text{AspT}_3)_2]$, 2 — $[\text{PtCl}_2(\text{AsmT}_3)_2]$ și 3 — $[\text{PtCl}(\text{As pT}_3)_2]$.

TABELUL Nr. 4

Frecvența maximă (cm^{-1}) și atribuirile sugerate ale benzilor din spectrele electronice ale compușilor $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ (As oT₃, As mT₃, As pT₃) (în paranteză, lungimea de undă în nm)

$[\text{PtCl}_2(\text{As oT}_3)_2]$	$[\text{PtCl}_2(\text{As mT}_3)_2]$	$[\text{PtCl}_2(\text{As pT}_3)_2]$	Atribuirea sugerată
41.660 (240)	41.841 (239)	41.660 (240)	Transfer de sarcină $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$
—	39.216 (255)	39.216 (255)	Transfer de sarcină $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}$
34.722 (288)	37.037 (270)	35.722 (280)	Transfer de sarcină $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$
30.675 (326)	32.258 (310)	31.450 (315)	Tranziție d — d $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g (xz, yz \rightarrow x^2 - y^2)$
—	28.571 (350)	28.571 (350)	Tranziție d — d $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g} (xy \rightarrow x^2 - y^2)$
22.222 (450)	22.123 (452)	21.978 (455)	Tranziție d — d $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g (xz, yz \rightarrow x^2 - y^2)$
—	20.830 (480)	20.830 (480)	Tranziție d — d $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g} (xy \rightarrow x^2 - y^2)$



K_2PtCl_4 solid al cărui dicroism magnetic circular a fost interpretat ⁽⁹⁾ ca datorindu-se unei scindări mici Zeeman a stării 1E_g . Banda ar corespunde deci tranziției $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ ($xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$). Ultima tranziție permisă de spin, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ ($z^2 \rightarrow x^2 - y^2$) dă o bandă situată la lungimi de undă mai mici, fiind mascată de benzile de transfer de sarcină, de mare intensitate, din ultravioletul mai îndepărtat.

Spectrul de absorbție în vizibil al acelorași compuși prezintă benzi de mică intensitate ce corespund tranzițiilor d—d interzise de spin. Prima bandă reprezintă probabil tranziția $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ ($xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$) iar cea de a doua — tranziția $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ ($xy \rightarrow x^2 - y^2$).

Cele trei benzi de mare intensitate observate sub 300 nm în spectrul m-și p- tolil derivaților se datorează unui transfer de sarcină de la cele mai înalte orbitale ocupate ale metalului la orbitala moleculară cea mai stabilă, vacantă, a ligandului. Acest spectru concordă cu afirmația lui H. B. Gray și C.J. Balhousan (7) care consideră că pentru combinațiile plan-patrate în care liganzii posedă un sistem de orbitali π ar fi tipic un spectru cu trei benzi de transfer de sarcină cu următoarea succesiune a intensităților: $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u > ^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u} > ^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$.

Evident, dovezi experimentale ulterioare pot modifica imaginea tranzițiilor dată în această lucrare, atribuirile sugerate fiind făcute pe o cale indirectă

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Tri-m- tolilarsina a fost preparată prin reacție Würtz-Fittig după metoda descrisă de A. Michaelis ⁽¹⁶⁾ (p.t. 96°; literatură 96°). Tri-p- tolilarsina s-a preparat prin aceeași metodă dar plecându-se de la p- clortoluen în locul p- bromtoluenului, reacția fiind terminată după două ore în loc de cca 30 de ore cit este necesar în cazul brom derivatului (p.t. 146°; literatură 146° ⁽¹⁶⁾, 151° ⁽³⁾). În literatură este descrisă sinteza tri- o- tolilarsinei numai prin metoda V. Grignard. G.J. Burrows și E.E. Turner ⁽¹⁷⁾ o prepară din bromură de o- tolimagneziu și triiodură de arsen. W.R. Cullen și col ⁽³⁾ o obțin prin aceeași metodă dar cu tricolorură în loc de triiodură de arsen. Noi am preparat-o prin reacție Würtz-Fittig din o- clortoluen (50 g.), tricolorură de arsen (23,9 g) și sodiu tăiat în foite subțiri (40 g) în eter etilic anhidru (500 ml) (Găsit: C = 69,2%, H = 6,0%; $AsC_{21}H_{21}$ cere: C = 69,90%, H = 6,03%; p.t. 104°, literatură 98° ⁽¹⁶⁾, 112° ⁽³⁾).

Conductibilitatea molară a fost determinată cu ajutorul unui conductometru de tip „Conductometer II“ (Cehoslovacia), iar spectrele de absorbție au fost obținute la un spectrofotometru VSU-1 Carl Zeiss-Jena cu oxid de magneziu ca referință.

1. *Dicloro bis(tri-o-tolilarsin) platin (II)*. — Soluția de tri-o-tolilarsină (1 g) în alcool etilic (50 ml) s-a tratat pe baia de apă cu o soluție de acid hexacloroplatin (IV) hexahidratat (0,5 g) în acool (10 ml). După o jumătate de oră de încălzire s-au separat cristale galbene ale compusului care după ședere timp de două ore s-au filtrat și s-au spălat de mai multe ori cu alcool etilic.

2. *Dibromo bis(tri-o-tolilarsin) platin (II)*. — La soluția alcoolică (50 ml) de o-tolilarsină (1 g) s-a adăugat o soluție de bromură de sodiu (2,5 g) în apă (10 ml) și o soluție alcoolică (10 ml) de acid hexacloroplatin (IV) (0,5 g). După câteva minute se separă un precipitant amorf, galben-pal care după fierbere pe baie de apă trece într-o pulbere cristalină de culoarea galben-închis. După răcire se filtrează și se spală cu alcool etilic.

3. *Diiodo bis(tri-o-tolilarsin) platin (II)*. Se tratează pe baie de apă o soluție de o-tolilarsină (1 g) în alcool etilic (75 ml) cu o soluție de iodură de potasiu (2,5 g) în apă (10 ml) și o soluție alcoolică (10 ml) de acid hexacloroplatin (IV) (0,5). Se formează imediat un precipitat galben-roșcat care după o jumătate de oră de încălzire pe baie de apă trece într-o pulbere cristalină roșu brună; după răcire s-a filtrat și s-a spălat de mai multe ori cu alcool etilic.

4. *Dinitro bis(tri-o-tolilarsin) platin (II)*. Soluția alcoolică (50 ml) de arsină (1 g) s-a tratat pe baia de apă, cu azotit de sodiu (2,5 g în 10 ml apă) și acid hexacloroplatin (IV) (0,5 în 10 ml alcool etilic). Din soluția aproape incoloră s-au separat după câteva minute cristale albe ale compusului. S-a lăsat să stea cca două ore după care s-a filtrat și s-a spălat cu alcool etilic.

În mod analog au fost obținute combinațiile complexe ale platinei (II) cu tri-m-tolilarsina și tri-p-tolilarsina.

5. *Dicloro bis(tri-m-tolilarsin) platin (II)*. Tri-m-tolilarsina (1 g) în alcool etilic (10 ml) s-a tratat cu acid hexacloroplatin (IV) (0,5 g în 10 ml alcool etilic). S-a concentrat pe baie pînă la cca 15 ml cînd au apărut cristale galben-pal ale compusului.

6. *Dibromo bis(tri-m-tolilarsin) platin (II)*. O soluție de acid hexacloroplatin (0,5 g) în alcool etilic (25 ml) s-a adăugat la o soluție alcoolică (25 ml) de arsină (1 g), tratată în prealabil cu o soluție apoasă de bromură de sodiu (2,5 g). După câteva minute din soluția clasă apar cristale galbene ale compusului.

7. *Diiodo bis(tri-m-tolilarsin) platin (II)*. Se tratează cu iodură de potasiu (2,5 g în 10 ml apă) o soluție de m-tolilarsină (1 g) în alcool etilic (30 ml) la care se adaugă apoi acid hexocloroplatin (IV) (0,5 g în 10 ml alcool etilic). Se încălzește o jumătate de oră pe baie de apă, precipitatul galben-roșcat format inițial trecînd în cristale roșu-portocalii.

8. *Dinitro bis(tri-m-tolilarsin) platin (II)*. La soluția alcoolică (40 ml) a arsinei (1 g) se adaugă azotit de sodiu (2,5 g) în 10 ml apă și acid hexacloroplatin (IV) (0,5 g în 10 ml alcool etilic). După câteva minute din soluția incoloră se separă cristale albe ale compusului.

9. *Dicloro bis(tri-p-tolilarsin) platin (II)*. Se evaporă pe baia de apă soluția alcoolică (50 ml) a tri-p-tolilarsinei (1 g) la care s-a adăugat acid hexacloroplatin (IV) (0,5 g în 10 ml alcool etilic), pînă ce încep să se separe cristale galben-pal. După cca două ore de ședere, se filtrează și se spală cu alcool.

10. *Dibromo bis(tri-p-tolilarsin) platin (II)*. Se adaugă bromură de sodiu (2,5 g în 10 ml apă) și acid hexacloroplatin (IV) (0,5 g în 20 ml alcool) la soluția alcoolică (50 ml) de arsină (1 g). După încălzire pe baia de apă timp de cinci minute, din soluția clară se separă cristale galbene ale compusului.

11. *Diiodo bis(tri-p-tolilarsin) platin (II)*. După cca un sfert de oră de agitare și încălzire, precipitatul galben apărut în soluția alcoolică (75 ml)

a arsinei (1 g) care conţine iodură de potasiu şi acid hexacloroplatin (IV), trece într-o pulbere roşu portocalie, cristalină.

12. *Dinitro bis (tri-p-tolilarsin) platin (II)*. La soluţia alcoolică (50 ml) de arsină (1 g) se adaugă azotit de sodiu (2,5 g în 10 ml apă) şi acid, hexacloroplatin (IV) (0,5 g în 10 ml alcool etilic). După câteva minute de încălzire, din soluţia incoloră, perfect clară, se separă cristale albe ale compusului.

15-IV-1969

Facultatea de chimie
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. D. Negoiu şi V. Şerban: *Analele Univ. Chim. (Bucureşti)* **18** (1) 55, (1969).
2. W. R. Cullen şi R. M. Hochstrasser: *J. Mol. Spec.* **5**, 118 (1960).
3. W. R. Cullen, B. R. Green şi R. M. Hochstrasser: *J. Anorg. Nucl. Chem.* **27**, 641 (1965).
4. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, M. S. Iah, S. Somasekhara şi T. V. Rajakumar: *Nature*, **183**, 1475 (1959).
5. L. Malatesta şi C. Cariello: *J. Chem. Soc.*, 1958, 2323.
6. J. Chatt, G. A. Gamlen şi L. E. Orgel: *J. Chem. Soc.*, 1958, 487.
7. H. B. Gray şi C. J. Ballhausen: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
8. R. F. Fenske, D. S. Martin şi K. Ruedenberg: *Inorg. Chem.*, **1**, 144 (1962).
9. D. S. Martin, M. A. Tucker şi A. J. Kassman: *Inorg. Chem.*, **4**, 1682 (1965).
10. D. S. Martin şi C. A. Lenhardt: *Inorg. Chem.*, **3**, 1368 (1964).
11. F. A. Cotton şi C. B. Harris: *Inorg. Chem.*, **6**, 369 (1967).
12. H. Basch şi H. B. Gray: *Inorg. Chem.* **6**, 365 (1967).
13. A. Pidcock, E. R. Richards şi L. M. Venanzi: *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 1970.
14. P. Day, A. F. Orchard, A. J. Thomson şi R. J. P. Williams, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1973 (1965).
15. J. R. Miller: *J. Chem. Soc.*, 1965, 713.
16. A. Michaelis: *Liebigs Ann. Chem.*, **321**, (1902).
17. G. J. Burrows şi E. E. Turner: *J. Chem. Soc.*, **117**, 1373 (1920).

СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРАНЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРЕТИЧНЫМ МЫШЬЯКОМ

II. Сложные соединения платины (II) с тритолиларсинами

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе анализируются полученные сложные соединения типа $[PtX_2L_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_2$) с три-о-толиларсином, три-м-толиларсином и три-п-толиларсином и прослеживаются вариации их устойчивости с точки зрения позиции заместителя в ароматическом кольце. Данная вариация была поставлена в соотношении с позицией ленты данной транзицией $\pi \rightarrow \pi^*$ в электронном спектре лигандов, а также и с эффектами стерического препятствия. Даны атрибуции, побуждённые лентами поглощения электронного спектра производных хлора.

COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION AVEC TRIARSINES**II. Complexes du platine (II) avec tritolylarsines****R É S U M É**

On a préparé les composés du type $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$) avec tri-o-tolylarsine, tri-m-tolylarsine et tri-p-tolylarsine et on a poursuivi la variation de la stabilité en fonction de la position des substituents du cycle aromatique. Cette variation a été corréllée avec la position du bande donné de transition $n \rightarrow \pi^*$ dans le spectre électronique des ligands, ainsi qu'avec les effets des impédiments stériques. On a donné les attributions suggérés des bandes du spectre électronique des chloro-dérivés.

SAREA DE SODIU A ACIDULUI p-NITROBENZEN-AZO-CROMOTROPIC (CROMOTROP 2 B) CA INDICATOR LA DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A IONILOR DE Co(II), Ni(II), Cu(II) CU EDTA

VASILICA CROITORU și MARIA GĂLUȘCĂ

În lucrarea pe care o prezentăm se propune ca indicator complexonometric, pentru determinarea volumetrică a ionilor Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , sarea de sodiu a acidului p-nitrobenzen-azo-cromotrop (Cromotrop 2 B).

Se studiază, de asemenea, posibilitatea de analiză a amestecurilor cobalt, nichel, și cupru, cadmiu, utilizând procedeul de mascare prin complexare cu ionul cianhidric.

În ultimii ani, acidul cromotrop și derivații lui au căpătat o utilizare largă în chimia analitică ca reactivi cromogeni în determinările fotometrice ale ionilor anorganici și în mai mică măsură ca indicatori în titrările complexonometrice.

Sarea de sodiu a acidului 4-nitrobenzen — (1-azo-2) — 1,8 — dioxinaftalin — 3,6 — disulfonic (Cromotrop 2 B) dă reacții de culoare cu o serie de cationi (Ag(I) , Cu(II) , Be(II) , Mg(II) , Cd(II) , Th(IV) , Ti(IV) , Zr(IV) , Sn(II) , Sn(IV) , V(V) , As(III) , Sb(III) , Bi(III) , La(III) , Mn(II) , Cr(VI) , Mo(VI) , W(VI) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Ce(IV) , $\text{UO}_2(\text{II})$) precum și cu unii anioni ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cit^{3-} , Tart^{2-} , CH_3COO^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , F^-).

Au fost studiați până în prezent chelații obținuți cu acest reactiv ai ionilor următoarelor elemente: nichel [1], cobalt [2], lantan [3], scandiu, ytriu [4, 5, 6], cupru [7], bor [8], thoriu [9, 10].

Satendra P. Sangal a propus acidul p-nitrobenzen-azo-cromotrop ca indicator metalocromic la determinarea complexonometrică a toriului [11].

Din studiile întreprinse asupra stabilității compuşilor care se obțin în soluție între acest reactiv și cationii, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} reiese că stabilitatea lor este mai mică decât a complexonațiilor acestor elemente cu sarea disodică a acidului etilen-diamino tetraacetic. Pornind de la acest fapt am considerat că se poate încerca posibilitatea de aplicare a cromotropului 2 B la determinarea punctului final în titrarea acestor ioni cu EDTA.

Lucrarea de față va prezenta rezultatele obținute la determinarea acestor trei elemente utilizând ca indicator, reactivul organic amintit.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru încercări au fost utilizate trei serii de soluții de concentrații: $5 \cdot 10^{-2}$ m, $1 \cdot 10^{-2}$ m și $1 \cdot 10^{-3}$ m din următoarele săruri:

azotat de cobalt: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., Sterling Chemical Reagent, London.

Sulfat de nichel: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a., Union Chimique, Belge.

sulfat de cupru: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. Union Chimique, Belge.

Complexon III: $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a., Chemapol Prague.

Indicatorul se dizolvă în apă obținându-se o soluție stabilă în timp. La determinări s-a întrebuintat o soluție de concentrație 0,5% cromotrop 2 B, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NC}_{10}\text{H}_3(\text{OH})_2 (\text{SO}_3\text{Na})_2$.

Pentru a stabili cele mai bune condiții de lucru am trecut la cercetarea diversilor parametri care ar putea să influențeze dezvoltarea netă a punctului de titrare. Astfel, am analizat influența temperaturii, concentrației în indicator, a pH-ului precum și a limitei de diluție pentru care indicatorul sesizează satisfăcător sfârșitul titrării. Am constatat că atât variația temperaturii cât și a concentrației în indicator au un efect neglijabil și se pot obține rezultate bune, dacă se lucrează la temperatura camerei, utilizând 0,1 ml indicator 0,5% per probă.

Influența pH-ului. Soluțiile ce conțin ionii analizați au fost aduse la diferite valori de pH, stabilindu-se domeniul optim de pH pentru care se obțin rezultate reproductibile cu un viraj clar. În toate cele trei cazuri, acest domeniu este situat între valorile de $\text{pH} = 7,5-10$. Recomandăm ca pH de lucru, pH-ul 9, realizat ușor prin adăugarea unui volum de circa 5—10 ml dintr-o soluție tampon, amoniac — clorură de amoniu. În aceste condiții virajul se observă ușor prin schimbarea culorii de la albastru la roz-vișiniu la titrarea ionilor de cobalt și cupru și de la albastru-violet la roz în cazul titrării nichelului.

Modul de lucru

Am luat volume cunoscute din soluția de analizat de contracție cunoscută, în pahare de titrare.

După diluarea probei am adăugat indicator și am reglat pH-ul, adăugând soluție tampon. Am titrat cu o soluție standard de EDTA, de aceeași concentrație molară ca și soluția de analizat până la virarea culorii.

Cantitatea în grame de element de dozat am calculat-o după relația cunoscută în volumetrie:

$$g \text{ E} = \frac{A.m.V}{1.000}$$

în care A este masa atomică a elementului

m = molaritatea

V = volumul soluției de complexon utilizat, în ml.

În tabelele 1, 2, și 3 sînt trecute o parte dintre rezultatele obținute.

TABELUL Nr. 1
Determinarea complexonometrică a cobaltului utilizând ca indicator,
cromotrop 2 B

	Co luat g	volum EDTA ml	Co găsit g	Diferența g	Er%
Soluții: $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	0,0295	9,90	0,0292	-0,0003	1,02
	0,0236	8,00	0,0236	0	0
	0,0177	5,96	0,0176	-0,0001	0,58
	0,0147	5,03	0,0148	+0,0001	0,67
	0,0118	4,05	0,0119	+0,0001	0,89
	0,0059	2,00	0,0059	0	0
	0,0030	1,01	0,0030	0	0
Soluții: $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	0,00295	5,00	0,00295	0	0
	0,00236	3,97	0,00234	-0,00002	0,85
	0,00177	3,00	0,00177	0	0
	0,00118	2,02	0,00119	+0,00001	0,85
	0,00059	0,98	0,00058	-0,00001	1,70
Soluții: $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	0,00059	10,10	0,00060	+0,00001	1,70
	0,00047	8,05	0,00047	0	0
	0,00035	6,15	0,00036	+0,00001	3,00
	0,00029	5,00	0,00029	0	0
	0,00018	3,02	0,00018	0	0
	0,00012	1,04	0,00012	0	0

TABELUL Nr. 2
Determinarea complexonometrică a nichelului utilizând ca indicator,
cromotrop 2 B

	Ni ²⁺ luat g	Volum EDTA ml	Ni ²⁺ găsit g	Diferența g	E.r. %
Soluții: $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	0,0294	10,00	0,0294	0	0
	0,0235	8,02	0,0235	0	0
	0,0176	6,03	0,0177	+0,0001	0,57
	0,0147	4,98	0,0146	-0,0001	0,70
	0,0117	4,00	0,0117	0	0
	0,0059	2,02	0,0059	0	0
	0,0029	1,03	0,0030	+0,0001	3,45
Soluții: $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	0,00294	5,00	0,00294	0	0
	0,00235	4,03	0,00237	+0,00002	0,85
	0,00176	3,02	0,00177	+0,00001	0,60
	0,00117	1,96	0,00115	-0,00002	1,71
	0,00059	1,02	0,00060	+0,00001	1,70
Soluții: $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	0,00059	9,90	0,00058	-0,00001	1,70
	0,00047	8,05	0,00047	0	0
	0,00035	6,10	0,00036	+0,00001	3,00
	0,00023	4,03	0,00023	0	0
	0,00012	2,06	0,00012	0	0

TABELUL Nr. 3

Determinarea complexonometrică a cuprului utilizând ca indicator cromotrop 2 B

	Cu ²⁺ luat g	Volum EDTA ml	Cu ²⁺ găsit g	Diferența g	E.r. %
Soluții 5.10 ⁻² m	0,0318	10,04	0,0319	+0,0001	0,31
	0,0254	8,05	0,0256	+0,0002	0,80
	0,0190	5,90	0,0187	-0,0003	1,60
	0,0127	4,02	0,0128	+0,0001	0,80
	0,0064	2,02	0,0064	0	0
	0,0032	1,00	0,0032	0	0
Soluții 1.10 ⁻² m	0,00318	4,95	0,00315	-0,00003	0,94
	0,00250	4,01	0,00250	0	0
	0,00190	3,04	0,00193	+30,0000	1,60
	0,00127	2,01	0,00128	+0,00001	0,80
	0,00064	1,00	0,00064	0	0
Soluții 1.10 ⁻³ m	0,00064	10,06	0,00064	0	0
	0,00051	8,03	0,00051	0	0
	0,00038	6,05	0,00038	0	0
	0,00025	4,03	0,00025	0	0
	0,00014	2,01	0,00014	0	0

În vederea unui control al exactității rezultatelor am folosit metoda de determinare complexonometrică a acestor elemente cu indicator murexid. S-au obținut rezultate comparabile cu erori de același ordin de mărime. Menționăm totuși că utilizarea cromotropului 2 B ca indicator al acestor ioni metalici aduce unele avantaje: virajul se obține mai ușor, puterea de colorare a indicatorului fiind mare, iar indicatorul este stabil în soluție apoasă.

Determinarea în prezență.

Pentru a mări eficacitatea utilizării acestui indicator am încercat să găsim o posibilitate de dozare a ionilor Co(II) și Ni(II) cît și a ionilor Cu(II) și Cd(II) în situația cînd ei se găsesc împreună.

Dozarea ionilor Co²⁺ și Ni²⁺ din amestec.

Constantele de stabilitate ale complexilor [CoY]²⁻ și [NiY]²⁻ sînt 10^{16,2} și respectiv 10^{18,6}.

Diferența de stabilitate a acestor doi complexonați este mică pentru a permite o titrare succesivă și de aceea am căutat să mascăm ionul Co²⁺ prin tratare cu cianură de sodiu. În acest caz se formează complexi [Co(CN)₆]⁴⁻ cu K_t = 10^{19,09} și [Ni(CN)₄]²⁻ cu K_t = 10^{13,75}.

În felul acesta am putut determina nichelul în prezența cobaltului. Pe de altă parte am determinat suma Co²⁺ + Ni²⁺, și prin diferență s-a calculat cantitatea de cobalt.

Rezultatele sînt date în tabelele 4 și 5.

TABELUL Nr. 4

Determinarea nichelului în prezența cobaltului prin mascare cu cianură de sodiu.

Ni ²⁺ luat g	Co ²⁺ luat g	Volum cianură 1.10 ⁻¹ m ml	Volum EDTA 1.10 ⁻² m ml	Ni găsit g	Diferența g	E.r. %
0,00177	0,00177	0,20	4,10	0,00242	+0,00065	36,72
0,00177	0,00117	0,40	3,50	0,00207	+0,00030	17,00
0,00177	0,00177	0,60	3,20	0,00189	+0,00012	6,78
0,00177	0,00177	0,80	3,03	0,00179	+0,00002	1,13
0,00177	0,00177	0,90	3,01	0,00178	+0,00001	0,56
0,00177	0,00177	1,00	3,03	0,00179	+0,00002	1,13
0,00177	0,00177	1,10	2,90	0,00171	-0,00006	3,40
0,00177	0,00177	1,20	2,85	0,00168	-0,00009	5,09
0,00177	0,00177	1,50	2,60	0,00153	-0,00024	20,51
0,00177	0,00177	2,00	1,80	0,00106	-0,00071	40,11
0,00236	0,00177	0,90	4,03	0,00238	+0,00002	0,85
0,00354	0,00177	0,90	6,00	0,00354	0	0
0,00472	0,00354	1,80	8,03	0,00474	+0,00002	0,42

TABELUL Nr. 5

Determinarea sumei nichel + cobalt (soluții 1.10⁻² m)

Ni ²⁺ luat g	Co ²⁺ luat g	Volum EDTA ml	Ni ²⁺ + Co ²⁺ găsit g	Diferența g	Er %
0,00059	0,00059	2,00	0,00118	0	0
0,00059	0,00118	3,02	0,00178	-0,00001	0,56
0,00059	0,00236	5,04	0,00297	+0,00002	0,68
0,00059	0,00354	7,00	0,00413	0	0
0,00059	0,00531	10,06	0,00594	+0,00004	0,67
0,00295	0,00118	7,02	0,00414	+0,00001	0,24
0,00413	0,00118	8,90	0,00525	-0,00006	1,13
0,00590	0,00118	12,05	0,00711	+0,00003	0,42
0,00590	0,00590	20,06	0,01183	+0,00003	0,25

Examinind rezultatele trecute în tabela 4 se poate vedea că la determinarea nichelului în prezența cobaltului, pentru mascarea acestuia din urmă este necesar un anumit raport $[CN^-]/[Co^{2+}]$ la care nichelul poate fi determinat. În cazul când acest raport este mai mic, erorile sînt în plus iar când raportul este mai mare, erorile sînt în minus. Această restricție limitează posibilitatea de aplicare a metodei.

Utilizînd același procedeu de mascare am putut realiza determinarea ionilor Cu(II) și Cd(II) în prezență. Am dozat în mod analog suma $Cd^{2+} + Cu^{2+}$ și apoi am titrat ionul Cd^{2+} în prezența cuprului după adăugarea unei anumite cantități de cianură. Se remarcă și în acest caz existența unei anumite valori a raportului $[CN^-]/[Cu^{2+}]$ pentru care determinarea devine selectivă.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 6 și 7.

TABELUL Nr 6

Determinarea sumei cadmiu + cupru (soluții 1.10^{-2} m)

Cd ²⁺ luat ml	Cu ²⁺ luat ml	Volum EDTA ml	Diferența ml	Er %
3,00	1,00	4,02	+0,02	0,50
3,00	2,00	5,01	+0,01	0,20
3,00	3,00	6,00	0	0
3,00	4,00	6,96	-0,04	0,60
3,00	5,00	7,98	-0,02	0,25
3,00	6,00	9,01	+0,01	0,11
3,00	7,00	10,04	+0,04	0,40
3,00	8,00	11,03	+0,03	0,27
5,00	5,00	9,95	-0,05	0,50
7,00	5,00	11,98	-0,02	0,17
8,00	5,00	13,03	+0,03	0,23
9,00	5,00	14,00	0	0

TABELUL Nr. 7

Determinarea cadmiului în prezența cuprului prin mascare cu cianură de sidiu

Cd ²⁺ luat g	Cu ²⁺ luat g	Volum cianură, 1.10^{-1} m ml	Volum EDTA 1.10^{-2} m ml	Cd ²⁺ găsit g	Diferența g	E.r. %
0,00562	0,00318	1,00	7,40	0,00832	+0,00270	48,00
0,00562	0,00318	1,30	5,70	0,00641	-0,00079	14,05
0,00562	0,00318	1,50	5,20	0,00584	+0,00022	4,00
0,00562	0,00318	1,55	5,08	0,00571	+0,00009	1,60
0,00562	0,00318	1,60	5,03	0,00565	+0,00003	0,53
0,00562	0,00318	1,60	4,99	0,00561	-0,00001	0,18
0,00562	0,00318	1,65	5,02	0,00564	+0,00002	0,35
0,00562	0,00318	1,70	4,97	0,00559	-0,00003	0,53
0,00562	0,00318	1,80	4,80	0,00540	-0,00022	4,00
0,00562	0,00318	1,90	4,00	0,00450	-0,00112	20,00
0,00562	0,00318	2,00	2,00	0,00225	-0,00337	60,00
0,00562	0,00064	0,32	5,00	0,00562	0	0
0,00562	0,00127	0,54	5,01	0,00563	+0,00001	0,18
0,00562	0,00191	0,96	4,98	0,00560	-0,00002	0,35
0,00562	0,00254	1,28	5,00	0,00562	0	0
0,00562	0,00635	3,20	5,05	0,00568	-0,00006	1,06
0,00112	0,00318	1,60	0,98	0,00110	-0,00002	1,80
0,00337	0,00318	1,60	3,01	0,00339	+0,00002	0,60
0,00787	0,00318	1,60	7,02	0,00789	+0,00002	0,25
0,01124	0,00318	1,60	10,03	0,01127	+0,00003	0,26

CONCLUZII

Rezultatele obținute la titrarea ionilor Co²⁺, Ni²⁺ și Cu²⁺ cu EDTA în prezența sării de sodiu a acidului p-nitrobenzen-azocromotropic, ca indicator metalic, sînt concordante cu cele obținute prin metodele convenționale. Abaterile se încadrează în limitele admise într-o analiză volumetrică.

Indicatorul propus aduce unele **avantaje cum sînt: ușurință la sesizarea virajului, stabilitatea indicatorului în apă.**

Au fost determinate cantități de **Co, Ni și Cu** cuprinse între 0,0001 g—0,0500 g.

S-au stabilit unele condiții în care **se poate efectua determinarea concomitentă a nichelului și cobaltului și a cuprului și cadmiului.**

6-V-1969

Catedra de chimie analitică

BIBLIOGRAFIE

1. D. Negoiu, A. Kriza și M. Negoiu: *Anal. Univ. București*, **13**, 149 (1964)
2. D. Negoiu, A. Kriza și M. Negoiu: *Anal. Univ. București*, **13**, 157 (1964)
3. S. P. Sangal și A. K. Dey: *Z. Anal. Chem.*, **183**, 178 (1961)
4. S. P. Sangal: *Microchim. J.*, **8**, 313 (1964).
5. K. N. Munshi și A. K. Dey: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1603 (1964).
6. D. Negoiu, I. Teodorescu și A. Bărâscu: *Anal. Univ., Buc.*, **14**, 57 (1965)
7. S. P. Sangal și A. K. Dey: *Indian J. Chem.*, **1**, 270 (1963)
8. J. Nunes de Oliveira: *Rev. Chim. pura e appl.*, **38**, 17 (1955—56).
9. S. K. Benerji și A. K. Dey: *J. Indian Chem. S.*, **38**, 139 (1961).
10. S. P. Sangal: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 141 (1965)
11. S. P. Sangal: *Z. Anal. Chem.*, **183**, 178 (1961).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛИ КИСЛОТ *p*-НИТРОБЕНЗОЛ-АЗО-КРОМОТРОПИК В ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Co (II) Ni (II) И Cu (II) РЕАКТИВОМ ЭДТА КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе предлагается как комплекснометрический индикатор соль *p*-нитробензол-азокромotropик кислот для определения ионов Co (II) Ni (II) и Cu (II).

Были установлены условия для дозировки ионов Ni (II) и Co (II) также для ионов Cd (II) и Cu (II) когда они вместе. В этом случае при титровании реактивом ЭДТА для носкировки используется NaCN.

LA SEL DU SODIUM DE L'ACIDE *p*-NITROBENSÈNE-AZO-CROMOTROPIQUE COMME INDICATEUR POUR LA DÉTERMINATION COMPLEXONOMETRIQUE DES IONS Co(II), Ni(II) et Cu(II), AVEC L'EDTA

R É S U M É

Dans le présent travail on propose comme **indicateur complexonométrique** l'acide *p*-nitrobensène-azo-cromotropique pour la **détermination des ions: Co(II), Ni(II) et Cu(II)**, avec l'EDTA.

On a établi ensuite, les conditions pour le **dosage des ions Ni(II) et Co(II)** ainsi que pour le Cd(II) et le Cu(II) quand ils se trouvent **en présence**, par le titrage avec l'EDTA en utilisant comme agent de masquage la cyanure de natrium.

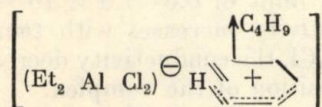
ELECTRICAL PROPERTIES OF THE ALKYL ARYL BENZENONIUM IONS RESULTED FROM THE REACTION BETWEEN $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{RCl} - \text{ArH}$

OLGA ȘERBAN and I. V. NICOLESCU *)

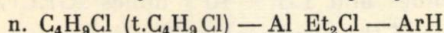
The paper deals with the conductometric study of the systems $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{RCl} - \text{ArH}$ (RCl being n and t . $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) in view of evidencing the intermediate stages „ion groups“ which appear within aromatic alkylation reactions. The catalytic effect of this complex in the ethylation reaction is investigated.

Starting from the hypothesis that sometime the physical properties (1, 2) of the catalysts enable to acquire information on their activity, the variation in the electrical conductivity of the system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{RCl} - \text{ArH}$ (RCl being n and t -butyl), systems used in the aromatic alkylation reaction (3, 4), has been investigated and compared with the activity in the ethylation reaction. It has been also considered that the variation in the electrical conductivity as related to the chemical structure and composition of the components in the system may bring additional evidence as to the origin of the formations characteristic of the active state of the catalyst as well as of the intermediate stages „ion groups“ appearing in the aromatic alkylation reactions.

In the case of the systems under consideration, the catalytic complex may be formulated as follows.



The electrical conductivity of the ternary system



as related to

- the concentration of the basical catalytic component AlEt_2Cl which varied within $0.6 - 1.4 \times 10^{-3}$ moles
- the structure of the complexation component (n and $t.\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$)

*) Faculty of Chemistry, University of Bucharest, Department of Technological Chemistry, Splaiul Independenței 89.

- the structure of the aromatic hydrocarbon in the system, benzene and p-xylene
- the temperature variation (20° — 60°C)

Experimental conditions

The electrical resistance of the catalyst solutions has been determined by means of a cell with platinum electrodes. The resistance measurements have been carried out with a TESLA BM 283 apparatus and a 100 V voltage

For each sample several determinations have been performed. The temperature has been kept constant by means of a Wöbsler thermostat. No secondary electrical phenomena which might reflect on the determinations, have been noticed.

The electrical conductivity has been calculated from the resistivity

$$\sigma = \frac{C}{R}; C = \text{constant of the apparatus}$$

The substance used have been pure and dried either on sodium or on molecular sieve 4A Linde.

AlEt₂Cl was provided by MOTECATINI. The operation proceeded in inert gas (argon) atmosphere.

Results and discussions

Figure 1 represents the variation in the electrical conductivity of the system AlEt₂Cl — n.C₄H₉Cl — C₆H₆ as related to the concentration AlEt₂Cl (0.6—1.6 × 10⁻³ moles) and the temperature.

We first notice an apparent variation in the electrical conductivity as related to the variation in the concentration of the active component, AlEt₂Cl, especially at 20°C. Between the minimum concentration, 0.6 × 10⁻³ moles of AlEt₂Cl and the maximum concentration of 1.4 × 10⁻³ moles of AlEt₂Cl the electrical conductivity increases by approximately two orders of magnitude.

For the concentration limit of 0.6—1.0 × 10⁻³ moles AlEt₂Cl one finds that the electrical conductivity increases with temperature, while between 1.2—1.4 × 10⁻³ moles AlEt₂Cl, the conductivity decreases with the temperature as a result of the decomposition of the complex.

A good thermal stability is shown by the systems with a concentration between 0.8 × 10⁻³ moles and 1.6 × 10⁻³ moles AlEt₂Cl.

The declining slope of the electrical conductivity as related to the increase in the temperature in the case of the systems with a 1.2 and 1.4 × 10⁻³ moles AlEt₂Cl concentration is determined by the change either in the composition or in the structure of the complexes which are forming at 20°C.

The difference registred among the values of the electrical conductivity as against the increase in the AlEt₂Cl concentration points to the formation of ionized, electrically conducting molecule groups with loads.

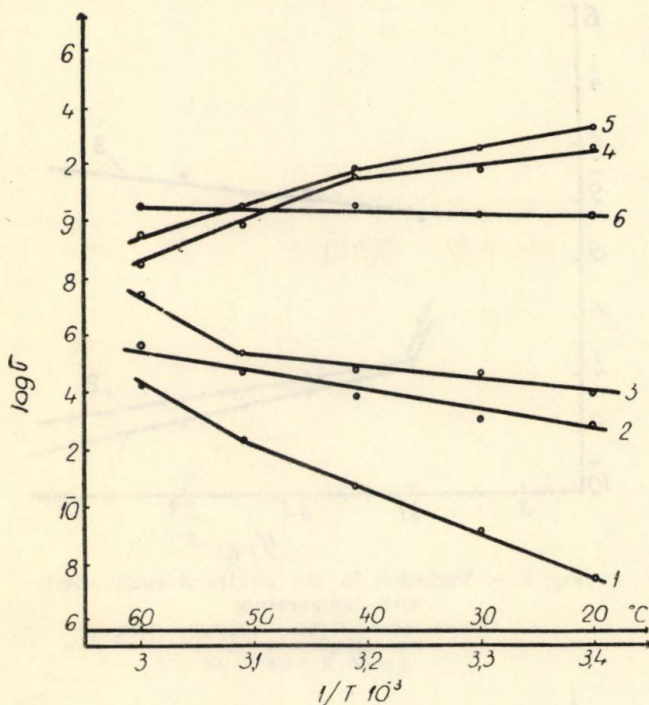


Fig. 1. — Variation in the electrical conductivity with temperature

Catalytic system: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$

conc. ; $\text{AlEt}_2\text{Cl} \times 10^{-3}$ moles

1—0.6; 2—0.8; 3—1.0; 4—1.2;

5—0.4; 6—1.6.

There is an optimum ratio between the components concentrations in the system, which determine the chemical composition and structure of the complexes with maximum stability namely those with a minimum variation of the electrical conductivity function of temperature (curves 2 and 6 in figure 1) and therefore without any essential slope change in the graph.

In the case of the intermediate complex which is forming between AlEt_2Cl $\text{t.C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ in benzene (fig. 2) one notices the same variation in the electrical conductivity with the temperature and concentration as in the case of the system with $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ as complexation component

Figure 3 represents the variation in the electrical conductivity for constant concentration in AlEt_2Cl i.e. 1×10^{-3} moles of the system complexed with n and $\text{t.C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

The different nature of the complexing agent $\text{t.C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (curve e in fig. 3) brings about an increase, by half a magnitude order, in the electrical conductivity, for 20°C .

Then the electrical conductivity of the system with $\text{t.C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ decreases monotonously with the temperature increase.

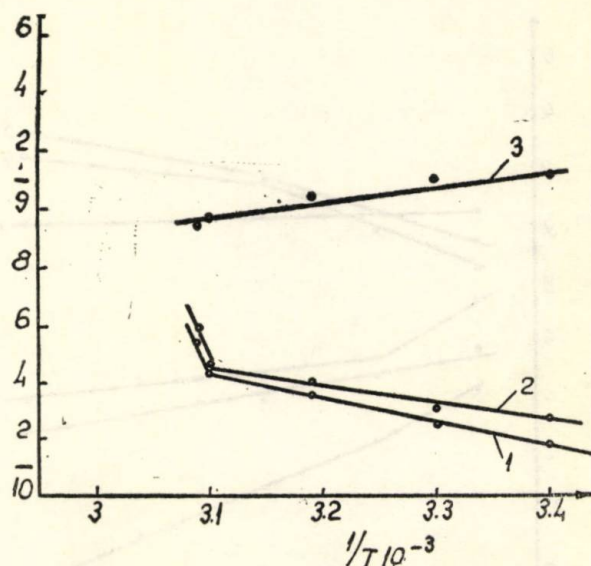


Fig. 2. — Variation in the electrical conductivity with temperature

Catalytic system: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{t.C}_6\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
 conc.: $\text{AlEt}_2\text{Cl} \times 10^{-3}$ moles
 1 — 0.6; 2 — 0.8; 3 — 1.0.

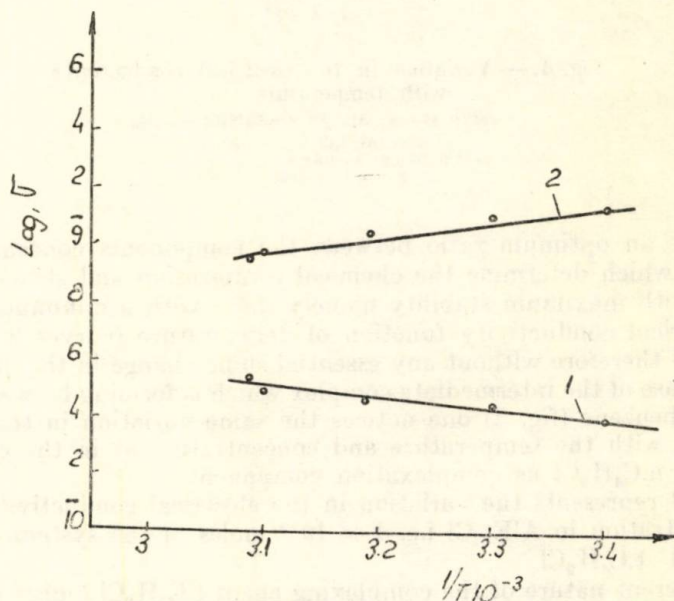


Fig. 3. — Variation in the electrical conductivity with temperature

Catalytic system: 1 — $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_6\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
 2 — $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{t.C}_6\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
 conc. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - 1.0 \times 10^{-3}$ molec

The fact of replacing $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ with $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ in the complex composition results in the growth of the ionization degree but also induces a decrease in the thermal stability. A similar phenomenon has been noticed as in the preceding case i.e. maximum ionization degree, minimum stability.

The increase in the ionization degree of the ion groups may be related also to the electrical moments of the two alkyl chlorides which are complexing the AlEt_2Cl , as shown in table 1.

The system with AlEt_2Cl — sec. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — benzene has an intermediate behaviour between the above mentioned systems.

The values of the electrical conductivity of the bicomponent systems AlEt_2Cl — benzene on $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — benzene are much lower than the electrical conductivity of the ternary system.

In order to check up the participation of the aromatic solvent (reactant) in the formation of the ionized, intermediate complex we have replaced benzene by p-xylene, a hydrocarbon with increased basicity.

In this case the electrical conductivity markedly decreases

$$\sigma_{20^\circ} = \text{AlEt}_2\text{Cl} - n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6 = 2,5 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{20^\circ} = \text{AlEt}_2\text{Cl} - n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 = 0,8 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

it therefore results that the aromatic solvent takes part in the formation of the complex with the components in the catalytic system and modifies the Lewis acidity of the complex which has formed.

Catalytic Activity of the complex $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ArH}$

After investigating the electrical conductivity we have found out that the systems with the AlEt_2Cl concentration equal to $0,8 \times 10^{-3}$ moles or $1,6 \times 10^{-3}$ moles AlEt_2Cl possess the best stability.

After a comparative study of the benzene with the two catalytic systems i.e.: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ and $\text{AlEt}_2\text{Cl} - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ at the same AlEt_2Cl concentration i.e. $0,8 \times 10^{-3}$ moles, by modifying the temperature and the input flow of ethene one finds out that the maximum conversion of ethene is given by the catalytic system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$.

Figures 4 and 5 plot the absorption isotherms in reaction of the ethene for these systems at 20° and 60° and input flow of ethene of 0.5 moles/h, 1.05 moles/h and 2.15 moles/h.

The graphs 4 and 5 show that for the catalytic system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$, at the input flow of 0.5 moles/h the maximum conversion occurs at the reaction temperature of 60°C . An increase in the flow does not influence the conversion.

For the catalytic system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$ an increase in the conversion occurs at the same flow but does not exceed the complexed system by $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

On studying the influence of the structure of the aromatic hydrocarbon the system, one finds that the maximum conversion for catalytic system AlEt_2Cl

TABLE 1

Alkyl chloride	μ (debye)	σ_{20° complex
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	1.97	$5,6 \times 10^{-11}$
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	2.19	$1,5 \times 10^{-10}$

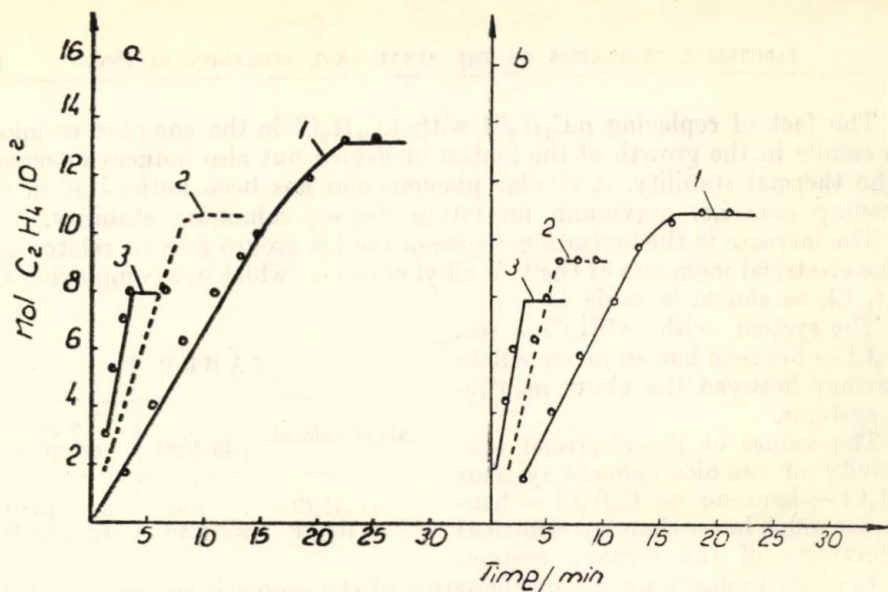


Fig. 4. — Absorption isotherms
Catalytic system: a) $\text{AlEt}_2\text{Cl} - n.\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
b) $\text{AlEt}_2\text{Cl} - t.\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
T — 20°C; conc. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - 0.8 \times 10^{-3}$ moles
Flow moles/h: 1—0.5; 2—1.05; 3—2.15

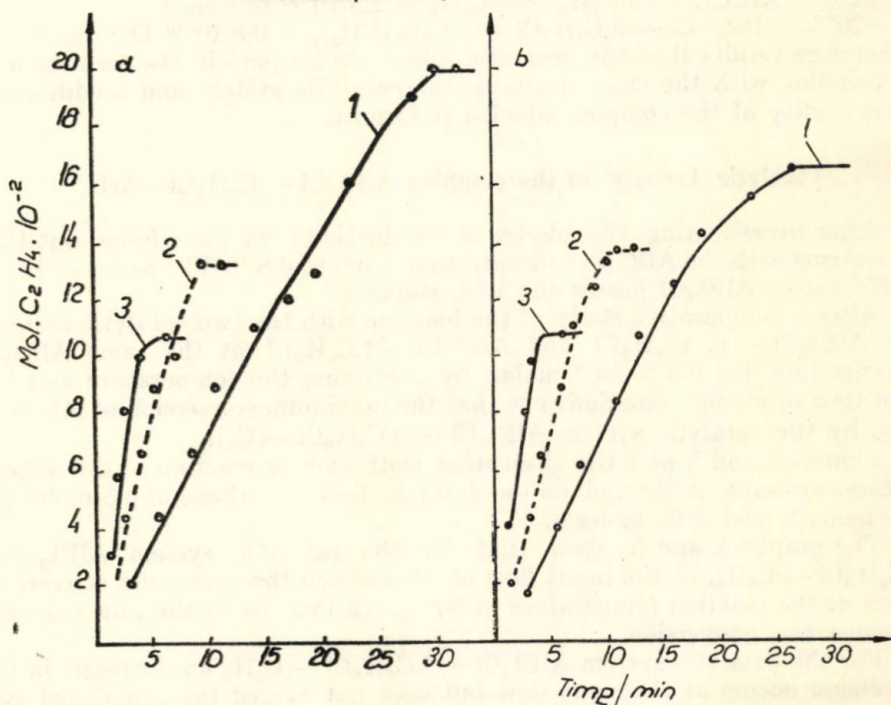


Fig. 5. — Absorption isotherm
Catalytic system: a) $\text{AlEt}_2\text{Cl} - n.\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
b) $\text{AlEt}_2\text{Cl} - t.\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_6$
T — 60°C; conc. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - 0.8 \times 10^{-3}$ moles
Flow moles/h: 1—0.5; 2—1.05; 3—3.10

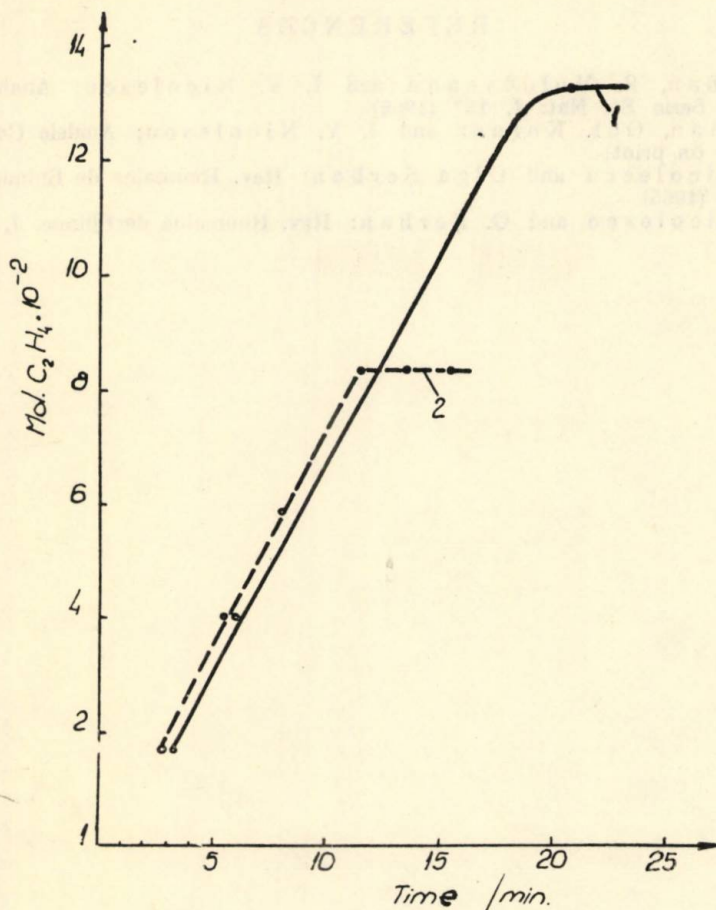


Fig. 6. — Absorption isotherme

Catalytic system : $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ArH}$
 $T - 20^\circ\text{C}$; conc. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{Flow moles/h} - 0.5$
 $\text{ArH} : 1 - \text{C}_6\text{H}_6 \quad 2 - \text{pC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2$

— $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ArH}$ takes place in the case of benzene and the minimum conversion in the case of p-xylene.

The activity of the catalyst is influenced by the basicity of the solvent i.e. it decreases with the increase in the basicity of the aromatic hydrocarbon.

For the catalytic system $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{n.C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ArH}$ (conc. AlEt_2Cl of 0.8×10^{-3} moles) the catalytic activity increases with temperature i.e. it reaches the maximum at 60° and is in also in agreement with the electrical conductivity which also increase with the temperature.

When the aromatic hydrocarbon participating in the formation of the complex has a greater basicity one finds a smaller electrical conductivity therefore the ionization degree is lower. This is probably due to a greater stability of the respective complex. The activity of the catalytic system is also subsequently lower.

REFERENCES

1. O. Șerban, S. Moldoveanu and I. V. Nicolescu: *Analele Univ. Seria St. Nat.* **1**, 157 (1966)
2. O. Șerban, Oct. Körner and I. V. Nicolescu: *Analele Univ.* (1969) (in print)
3. I. V. Nicolescu and Olga Șerban: *Rev. Roumaine de Chimie*, **10**, 515 (1965)
4. I. V. Nicolescu and O. Șerban: *Rev. Roumaine de Chimie*, **1**, 87 (1969)

COMBINAȚII COMPLEXE ALE CU(I) CU *p*-TRITOLILARSINA

D. NEGOIU, MARIA NEGOIU, F. ILINCA

S-a preparat după indicațiile date în literatură tri-*o*-tolilarsina cu ajutorul căreia au fost obținute trei combinații complexe ale Cu(I) necunoscute. Substanțele au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, puncte de topire, spectre de absorbție în U.V., vizibil și I.R. Deasemenea s-au determinat proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe obținute.

Primii compuși formați între Cu(I) și arsine terțiare au fost preparați încă din 1935 de Burrows și Sandford (1). R.S. Nyholm (2) reia studiul combinațiilor complexe ale Cu(I) cu arsine terțiare simple reușind să obțină patru tipuri de compuși cu 1, 2, 3 și 4 molecule de arsină pentru un atom de cupru.

Prepararea complexilor Cu(II) cu arsine terțiare este probabil imposibilă având în vedere numeroasele eșecuri înregistrate în încercarea de a izola compuși bine definiți din această clasă. Dealtfel, R.S. Nyholm (3) a dovedit că nici un compus al Cu(II) cu arsine terțiare de tipul arătat mai sus nu a putut fi obținut. Acest lucru se datorește faptului că arsinele reduc sărurile de Cu(II) la săruri de Cu(I).

În lucrarea de față se completează studiile de mai sus prin prepararea unor combinații complexe noi ale Cu(I), folosind drept ligand de complexare tri-*p*-tolilarsina: $\text{CuCl.As}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$; $\text{CuCl.2As}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ și $2\text{CuCl.3As } p-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

Rezultate și discuții

Determinarea spectelor de reflexie în pulbere solidă. Spectrele de reflexie ale celor trei compuși sînt prezentate în figurile 1, 2 și 3.

Alura curbelor de absorbție confirmă faptul că valența ionului metalic central este unu, adică este vorba de o configurație electronică d^{10} , pentru care în vizibil nu apare nici o bandă de absorbție. Benzile de absorbție apărute în U.V. par a fi benzi de absorbție proprii ligandului. Se poate trage concluzia, că, în combinațiile complexe, aceste benzi de absorbție sînd deplasate spre lungimi de undă mai mari ceea ce reflectă formarea unor combinații complexe în care arsinele sînt incluse drept liganzi.

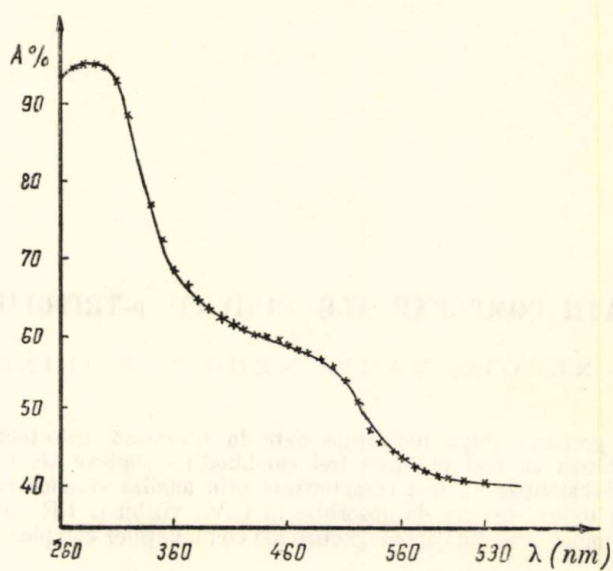


Fig. 1. — Spectrul de reflexie al $\text{CuCl.As(p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

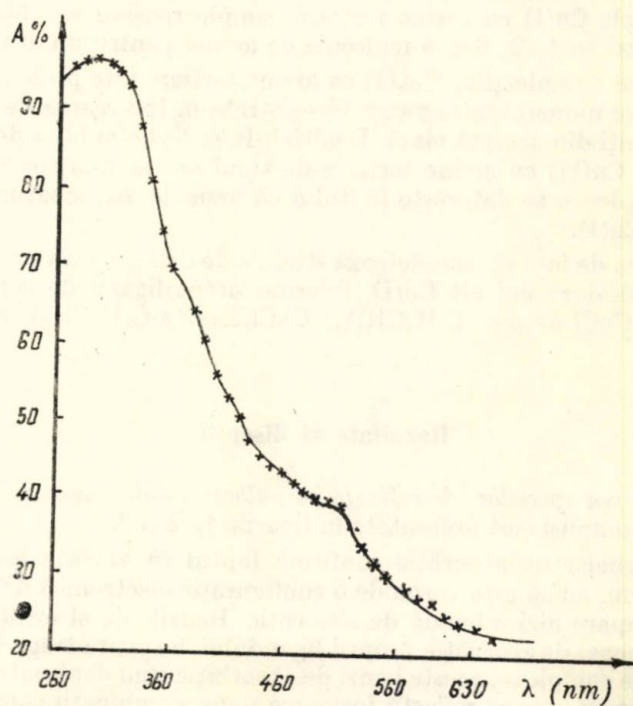


Fig. 2. — Spectrul de reflexie al $\text{CuCl.2As(p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

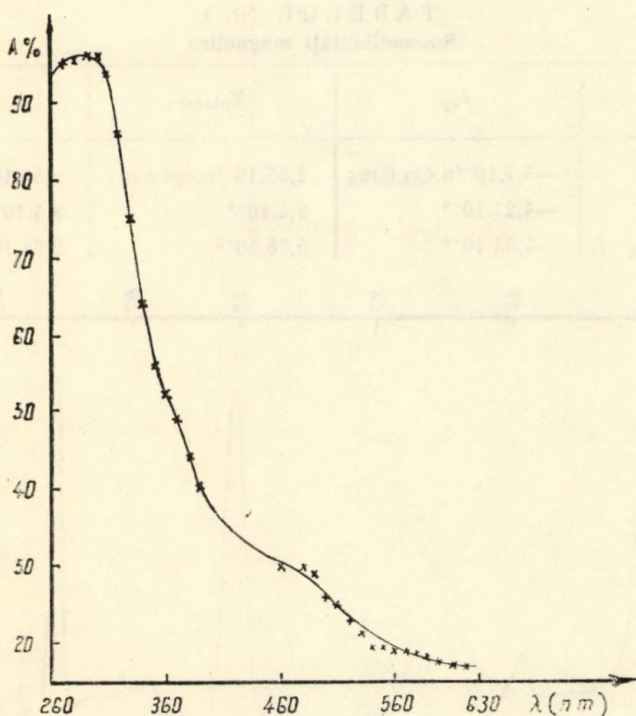


Fig. 3. — Spectrul de reflexie al $2\text{CuCl} \cdot 3\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

Determinarea spectrelor I.R. Aceste determinări au avut drept scop să indice dacă pe lângă frecvențele de vibrație ale ligandului apar frecvențe de vibrație specifice legăturii As-C și Cu-As.

Rezultatele respective sînt prezentate în figurile 4, 5, 6 iar în figura 7 este dat spectrul în I.R. al ligandului.

Se observă că toate benzile de absorbție în I.R. în regiunea $400\text{—}3\,200\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite frecvențelor de vibrație ale ligandului. Maximele sau scindările datorită cuplării dintre atomii de As din complecși sînt mici pentru a putea fi folosite pentru distincția între diferite tipuri de complecși. G. Costa, E. Riesenthofner, L. Stefani (5) au arătat că există o grupă de benzi între $485\text{—}505\text{ cm}^{-1}$ caracteristice pentru fiecare tip de complex. Aceste benzi pot fi atribuite vibrațiilor legăturii As-C și sînt influențate de coordinare.

Rezultatele noastre arată că spectrele obținute de noi nu prezintă mai multe benzi în această regiune, pe de o parte și că ele sînt identice cu ale ligandului pe de altă parte. Deci sîntem de părere că nu se pot atribui frecvențe de vibrație ale legăturii Cu-As sau As-C implicate în legătură coordinativă, în regiunea cercetată de noi.

Proprietăți magnetice. Aceste determinări duc la concluzia că toate substanțele sînt diamagnetice. Valorile susceptibilității diamagnetice sînt prezentate în tabelul 1.

TABELUL Nr. 1
Susceptibilități magnetice

Compusul	χ_{sp}	χ_{molar}	$\chi_{(L/M)}$
$\text{CuCl} \cdot \text{AsC}_{21}\text{H}_{21}$	$-5,7 \cdot 10^{-6} \text{ u.cgs.e.m.}$	$2,55 \cdot 10^{-3} \text{ u.cgs.e.m.}$	$2,55 \cdot 10^{-3} \text{ u.cgs.e.m.}$
$\text{CuCl} \cdot 2\text{AsC}_{21}\text{H}_{21}$	$-4,27 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{AsC}_{21}\text{H}_{21}$	$-4,63 \cdot 10^{-6}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$

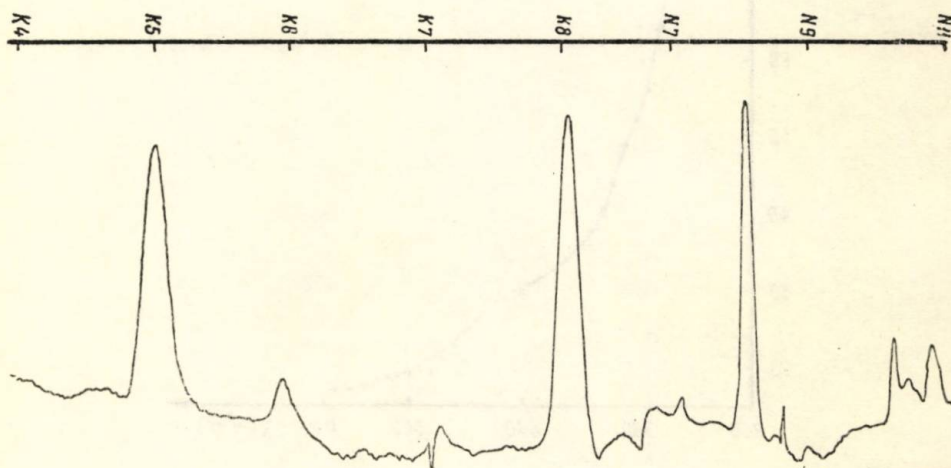


Fig. 4. — Spectrul I.R. al $\text{CuCl} \cdot \text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

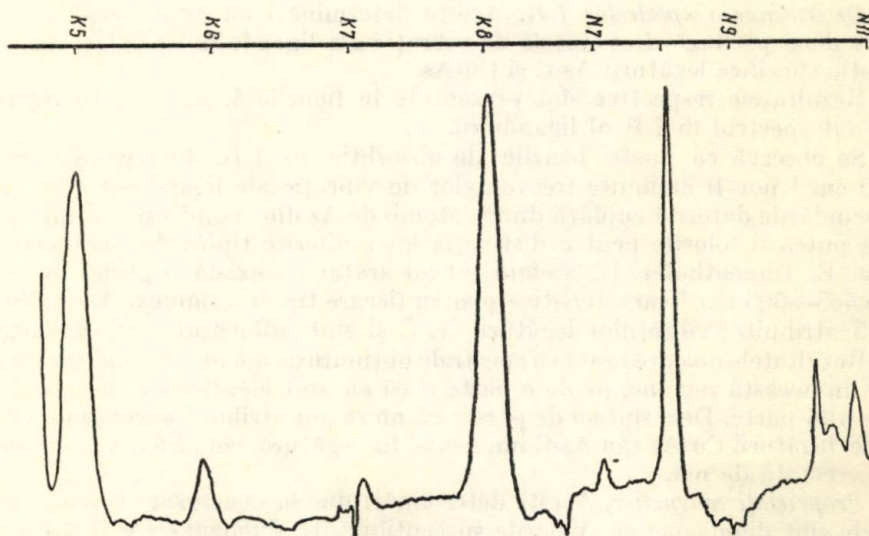


Fig. 5. — Spectrul I.R. al $\text{CuCl} \cdot 2\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

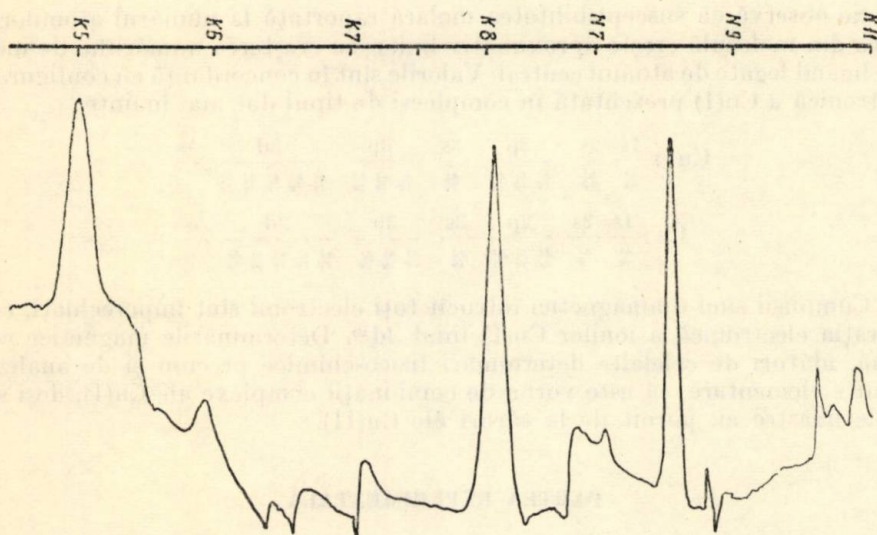


Fig. 6. — Spectrul I.R. al $2\text{CuCl} \cdot 3\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

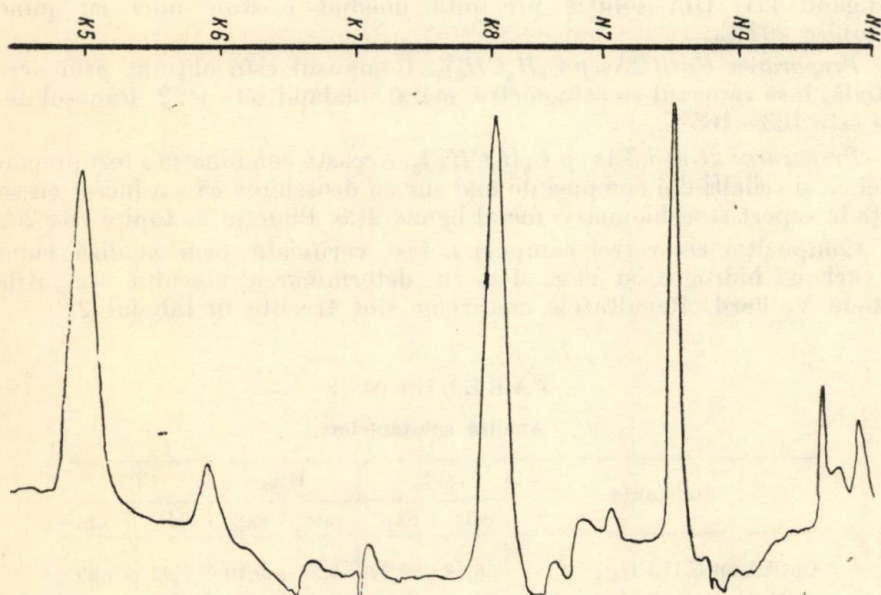
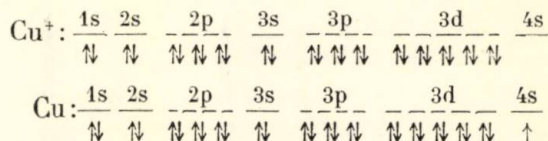


Fig. 7. — Spectrul I.R. al $\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$

Se observă că susceptibilitatea molară raportată la numărul atomilor de cupru din moleculă crește aproximativ liniar cu creșterea numărului de molecule ligand legate de atomul central. Valorile sînt în concordanță cu configurația electronică a Cu(I) prezentată în complecși de tipul dat mai înainte:



Compuși sînd diamagnetici intrucit toți electronii sînt împerechiați, configurația electronică a ionilor Cu(I) fiind $3d^{10}$. Determinările magnetice confirmă, alături de celelalte determinări fizico-chimice precum și de analizele chimice elementare, că este vorba de combinații complexe ale Cu(I), deși sintezele noastre au pornit de la săruri ale Cu(II).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Perepararea p-tolilarsinei. *p*-Toluidina a fost transformată în sare de diazoniu iar aceasta în *p*-bromtoluen. În următoarea etapă *p*-bromtoluenul este transformat în *p*-tritolilarsină printr-o reacție V. Grignard. Arsina respectivă a fost recristalizată din etanol.

Prepararea CuCl.As(p-C₆H₄CH₃)₃. Se amestecă soluții alcoolice ce conțin cantități stoechiometrice de CuCl₂·2H₂O și As(p-C₆H₄CH₃)₃ în raportul metal-ligand 1:1. Din soluție precipită imediat cristale mici cu punctul de topire 202°C.

Prepararea CuCl₂.2As(p-C₆H₄CH₃)₃. Compusul este obținut prin aceeași metodă, însă raportul stoechiometric metal -ligand este 1 : 2. Punctul de topire este 163—165°C.

Prepararea 2CuCl.3As(p-C₆H₄CH₃)₃. Această combinație a fost preparată la fel ca și ceilalți doi compuși de mai sus cu deosebirea că s-a lucrat cu substanțe în raport stoechiometric metal-ligand 2 : 3. Punctul de topire este 208°C.

Compoziția celor trei compuși a fost verificată prin analiză chimică de carbon, hidrogen și clor. Pentru determinarea clorului s-a utilizat metoda Volhard. Rezultatele analizelor sînt trecute în tabelul 2.

TABELUL Nr. 2

Analiza substanțelor

Substanța	C%		H%		Cl%	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
CuCl.As(p-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	56,38	56,72	4,73	5,10	7,92	6,99
CuCl ₂ .2As(p-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	63,40	64,20	5,32	5,78	4,45	3,81
Cu ₂ Cl ₂ .3As(p-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	60,88	59,99	5,10	4,79	5,15	5,50

Determinarea spectrelor I.R. Spectrele în I.R. au fost determinate în pastilă de KBr între 400—3 200 cm^{-1} . S-a folosit pentru determinarea spectrelor I.R. un spectrofotometru UR 10.

Determinarea spectrelor de reflexie în vizibil și U.V. Aceste spectre au fost studiate cu ajutorul unui spectrofotometru VSU₁ în domeniul 260—630 nm, oxidul de magneziu fiind standardul de referință.

Proprietăți magnetice. Susceptibilitatea diamagnetică a celor trei combinații a fost determinată cu ajutorul unei balanțe magnetice de tip Gouy.

10.V.1969

Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. G. J. Burrows, J. Sandford: J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 69, 182 (1935)
2. R. S. Nyholm: J. Chem. Soc. 1257 (1952).
3. R. S. Nyholm: J. Chem. Soc. 1767 (1961).
4. G. Costa, E. Riesenhofer, L. Stefani: J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (12), 2581—5 (1965).

СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu (I) с П — ТРИТОЛИЛАРСИНOM

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы приготовили по указаниям, данным в литературе, три-п-толиларсин, с помощью которого были получены три неизвестных сложных соединения Cu (I). Вещества, были охарактеризованы при помощи элементарного химического анализа — точки плавления, спектры абсорбции в видимом U, V, и IR A также были установлены магнетические свойства полученных сложных соединений.

COMBINAISONS COMPLEXES DU CUIVRE(I) AVEC TRI-p-TROLILARSINE

RÉSUMÉ

On a préparé d'après les indications trouvés dans la littérature tri-p-tolilarsine, à l'aide de la quelle on a obtenu trois combinaisons complexes inconnues du Cu(I). Les substances ont été caractérisées par l'analyse chimique élémentaire, par points de fusion, par les spectres d'absorption en UV, visible et IR. Aussi on a déterminé les propriétés magnétiques des combinaisons complexes obtenues.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A Pd(II)

Combinatii complexe ale Pd(II) ce conțin ionul NO_2^-

ELENA CRISTUREAN și IRINA DIACONESCU

Lucrarea de față cuprinde o serie de noi combinații complexe ale Pd(II) de tipul $[\text{Pd}(\text{RBig})(\text{NO}_2)_2]$ unde RBig este un derivat de biguanidină iar R este fenil, p-clor-fenil, naftil și toli. Au fost stabilite condițiile de sinteză iar caracterizarea acestor compuși a fost făcută pe baza rezultatelor analizelor chimice și a datelor spectroscopiei IR. Se apreciază că în toate combinațiile studiate de noi este prezentă legătura Pd- NO_2 .

Introducere

Cu mult timp înainte, chimia coordinativă a liganzilor ce conțin doi atomi capabili la ionii metalici, liganzi numiți ambidentăți, a constituit un subiect interesant atât pentru chimiștii de sinteză cât și pentru teoreticieni.

Izomeria de legătură, apare la combinații complexe ce conțin în sfera de coordinație asemenea liganzi monodentați, bifuncționali ca NO_2^- , SCN^- , SeCN^- etc. și care se pot lega de ionul metalic fie printr-un atom fie prin celălalt.

Deși prima pereche de izomeri de legătură a fost izolată încă în 1857 (1), fiind compuși xanto și izoxanto ai Co(III), adevărata lor natură a fost explicată abia cu 40 de ani mai târziu.

Werner a fost primul care a inclus izomeria de legătură în clasificarea asupra tipurilor de izomerii pe locul șapte și marele lui merit constă în faptul că a făcut-o pe baza existenței a numai doi izomeri ce conțineau ionul nitrit, ei fiind izolați de către Jorgensen în 1893 (2) sub forma nitro și nitrito pentaminelor de Co(III).

Atribuirea modului de legare al ionului NO_2^- în aceste combinații s-a făcut pe baza unor analogii de culoare și a diferenței în comportarea lor chimică. Mai târziu, studiindu-se mecanismul formării acestor compuși prin folosirea atomilor de O^{18} (3), s-a constatat că forma nitrito -ONO- este izomerul mai puțin stabil și că aceasta se formează în urma unui proces secundar de acvizare, legătura Co-O menținându-se. Acest studiu a confirmat mecanismul de reacție propus de Pearson (4) asupra formării izomerilor nitrito ai Co(III). În timp, acest izomer trece în forma nitro printr-un proces de rearanjare intra moleculară.

În etapa actuală, cercetările în acest domeniu sînt orientate atît în sensul elucidării factorilor care influențează modul diferit de legare a liganzilor menționați într-o combinație complexă cît și în scopul stabilirii unor criterii de determinare a tipului de legătură în asemenea combinație și a mijloacelor tehnice de investigație.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

$K_2[PdCl_4]$ și $K_2[Pd(NO_2)_4]$ au fost preparate după metodele descrise în literatură (5, 6).

Derivații de biguanidină folosiți sînt următorii: N^1 -fenilbiguanidina, ($C_8H_{11}N_5$) (PhBig), N^1 -p-clor-fenilbiguanidina ($C_8H_{10}N_5Cl$) (ClPhBig), N^1 -naftilbiguanidina ($C_{12}H_{13}N_5$) (Naftil Big), N^1 -tolilbiguanidina ($C_9H_{13}N_5$) (Tol-Big), au fost preparați în laboratorul nostru după indicațiile din literatură. Clorocompușii $[Pd(RBig)Cl_2]$ în care RBig = N^1 -fenilbiguanidină și N^1 -p-clor-fenilbiguanidină au fost descriși de noi într-o lucrare anterioară (7).

Ca solvenți s-au folosit alalcool etilic și dimetilformamidă anhidri.

Prepararea compușilor de tipul $[Pd(RBig)(NO_2)_2]$

a) *Metoda directă.* Pornind de la o soluție apoasă de $K_2[Pd(NO_2)_4]$ la care se adaugă o soluție apoasă, rece de RBig.HCl în raport molar 1 : 1, la pH = 5, se separă imediat produși greu solubili în apă, colorați în diverse nuanțe de galben. După răcirea la gheață, aceștia se filtrează, se spală cu apă și se usucă la vid.

b) *Metoda indirectă.* Dacă se tratează o soluție alcoolică (DMF) a clorocompușului seriei $[Pd(RBig)Cl_2]$ cu KNO_2 la cald, în raport molar de 1 : 2, se observă decolorarea soluției galbene și separarea unor cristale, a căror culoare variază de la galben-deschis pînă la galben-intens. După răcirea la gheață a amestecului, se filtrează produsul, se spală cu apă pînă la reacție negativă pentru ionul clor și se usucă la vid. Din datele analitice se constată o substituție totală a clorului prin NO_2^- .

Prepararea compușilor de tipul $[Pd(RBig) Cl_2]$

Compușii de acest tip în care RBig = TolilBig și NaftilBig au fost obținuți de noi în această lucrare folosind reacția care are loc între $K_2[PdCl_4]$ și derivatul de biguanidină sub formă de clorhidrat în mediu apos la un pH = 4—7. Aceștia se izolează sub formă de pulberi microcristaline de culoare galbenă, greu solubili în apă. Compușii de acest tip ne-au servit la obținerea nitrocomplexelor studiați, pe cale indirectă cît și ca bază de comparație în studiul spectrelor IR. ale acestora. Analizele compușilor au fost efectuate prin micrometode. Paladiu s-a determinat prin descompunere termică și cîntărire ca metal. Azotul a fost determinat prin microcombustie folosind metoda Pregl. Rezultatele analizelor sînt indicate în Tabelul I.

TABELUL Nr. I

Date analitice

COMPUSUL		Pd%		Nt%	
		calc.	găsit	calc.	găsit
[Pd(PhBig)(NO ₂) ₂]	dir.	28,36	28,10	26,13	25,90
	indir.	28,36	28,13	26,13	26,03
[Pd(ClPhBig)(NO ₂) ₂]	dir.	25,96	26,20	23,91	24,38
	indir.	25,96	26,12	23,91	24,04
[Pd(TolBig)(NO ₂) ₂]	dir.	27,32	27,49	25,20	25,28
	indir.	27,32	27,38	25,20	25,21
[Pd(NaftBig)(NO ₂) ₂]	dir.	25,01	24,80	25,04	25,10
	indir.	25,01	24,75	25,04	25,14
[Pd(TolBig)Cl ₂]		28,88	28,80	19,00	19,17
[Pd(NaftBig)Cl ₂]		26,31	26,30	17,31	17,23

N_t = azot total

Spectrele IR între 400—4 000 cm⁻¹ au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR₁₀ Zeiss-Jena, folosind tehnica pulberilor pastilate.

Rezultate și discuții

Din rezultatele analizelor chimice se constată că atât prin metoda directă cât și prin cea indirectă s-au obținut compuși cu aceeași compoziție chimică.

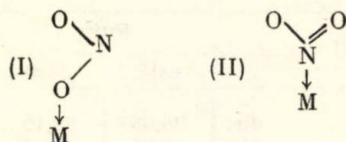
Compușii obținuți sînt greu solubili în apă, DMF și EtOH. Prin încălzire elimină oxizi de azot. Sînt solubili în etilendiamină, ligand bidentat care înlocuiește ambele grupări NO₂ din sfera de coordinație rezultînd compuși micști, de tip electrolitic cu formula [Pd(RBig) en] (NO₂)₂. Acest fapt ne-a determinat să apreciem că nitrocomplexii obținuți de noi au o structură plan-pătrată cu o configurație cis. Complexii preparați prezintă o mare stabilitate în timp.

O problemă care s-a ridicat în elaborarea acestei lucrări a fost determinarea modului de legare a ligandului ambidentat NO₂, avînd în vedere că s-au obținut compuși cu aceeași compoziție chimică prin folosirea a două metode diferite.

În cazul metodei directe de obținere a compușilor [Pd(RBig) (NO₂)₂] ne-am imaginat ca legătura să se realizeze prin atomul de azot al grupării NO₂, deoarece am folosit ca materie primă K₂[Pd(NO₂)₄], compus pentru care se cunoaște (8) existența legăturii Pd-NO₂. S-a pus întrebarea dacă prin metoda indirectă, plecînd de la clorocompușii seriei, pe baza unei cinetici neobișnuite de reacție, analog cu cazul compușilor de Co(III) despre care am amintit (4), nu s-ar realiza o legătură puternică Pd—O care să se păstreze în timpul reacției, și să se separe astfel izomerul nitrito.

Această presupunere este suportată și de faptul că derivații de biguadină, avînd un volum molecular mare produc unele impedimente sterice și în acest caz ar fi posibilă legarea prin atomul de oxigen care prezintă unele cerințe spațiale mai reduse (structura I) decît legarea prin azot, caz în care ligandul

adoptă o structură unghiulară (struct. II), mai greu de realizat în cazul liganzilor voluminoși.



În acest sens este bine de remarcat că literatura de specialitate indică o sensibilitate deosebită a acestui ligand ambidentat la efectele sterice exercitate de ceilalți liganzi din sfera de coordinație (9).

Aceste fapte ne-au determinat să analizăm spectrele IR ale compuşilor obținuți de noi, deoarece după cum se știe (10), pe baza spectroscopiei IR s-a stabilit un criteriu de atribuire a modului de legare al acestui ligand în combinații complexe.

În urma studiului efectuat asupra ionului NO_2^- liber, s-a constatat că acesta prezintă trei moduri fundamentale de vibrație, toate active în IR, cu următoarele frecvențe în NaNO_2 (11): vibrația de valență N—O asimetrică (ν_{as}) la 1328 cm^{-1} , vibrația de valență N—O simetrică (ν_{s}) la 1261 cm^{-1} și vibrația de deformare (δ_{NO_2}) la 828 cm^{-1} . Deoarece toate aceste vibrații sînt nedegenerate, numărul benzilor IR care rezultă din acestea nu se modifică prin coordonare nici în combinațiile în care coordonarea se face prin azot nici în cele în care legarea se face prin oxigen. Ca urmare a acestui fapt sînt folosite în scopul de a discerne între cele două moduri de legare doar deplasările frecvențelor proprii ligandului, deplasări ce sînt diferite în cazul în care gruparea NO_2 se leagă prin azot față de legarea prin oxigen.

În acest scop, literatura indică (12) folosirea frecvențelor de valență N—O asimetrice și simetrice care în cazul coordonării prin atomul de azot sînt deplasate spre valori mai mari în comparație cu valorile corespunzătoare pentru ionul liber și anume spre valorile prezentate de grupările nitro legate covalent, adică 1586 cm^{-1} , și respectiv 1377 cm^{-1} , în nitrometan. Cînd coordonarea se realizează prin oxigen, are loc o creștere a frecvenței asimetrice și o scădere a celei simetrice către valorile corespunzătoare legăturii N=O și N—O în alchil nitriți, care pentru $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ sînt 1625 cm^{-1} și 844 cm^{-1} .

Frecvența de deformare fiind puțin modificată prin efectul de coordonare nu este folosită în acest scop.

În spectrele compuşilor studiați de noi se observă (Tab. II) o deplasare atât a ν_{as} cît și a ν_{s} spre frecvențe mai mari față de cele ale ionului liber și anume la aprox. 1410 cm^{-1} respectiv 1350 cm^{-1} ceea ce ne determină să apreciem că legarea ligandului ambidentat NO_2 se realizează prin intermediul atomului de azot.

Din analiza datelor IR se constată că la unii dintre compuşii studiați apar scindări ale benzilor ν_{s} , ceea ce se atribuie configurației cis a compuşilor, care prezintă o simetrie mai scăzută, acestea apărînd probabil din vibrațiile simetrice defazate ale grupelor NO_2 .

Aspectul și poziția acestor benzi se mențin aceleași chiar prin păstrarea compuşilor un timp mai îndelungat la temperatura camerei.

TABELUL Nr. II

Valorile frecvențelor de valență N—O (cm^{-1}) în compușii
[Pd(RBig)(NO₂)₂]

COMPUSUL		$\nu_{\text{as}}(\text{N—O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N—O})$
NaNO ₂		1328	1261
K ₂ [Pd(NO ₂) ₄]		1426	1340
			1350
[Pd(PhBig)(NO ₂) ₂]	dir.	1400	1340
			1355
	ind.	1415	1335
			1361
[Pd(ClPhBig)(NO ₂) ₂]	dir.	1410	1350
	ind.	1410	1359
[Pd(TolBig)(NO ₂) ₂]	dir.	1409	1349
	ind.	1405	1349
[Pd(NaftBig)(NO ₂) ₂]	dir.	1395	1350
	ind.	1409	1355

În continuare vom căuta să vedem dacă prin influența anumitor solvenți sau prin variația temperaturii nu vom reuși să separăm și formele nitrito ale acestor compuși, deoarece s-a constatat că acești factori determină asemenea transformări în cazul altor izomeri de legătură.

Într-o lucrare viitoare vom prezenta rezultatele acestui studiu, însoțite de spectrele electronice care pot constitui dovezi în plus asupra modului de legare, având în vedere poziția diferită a grupelor NO₂ și ONO în seria spectrochimică. (13).

În concluzie, s-au stabilit condițiile de sinteză pentru compușii Pd(II) de forma [Pd(RBig)(NO₂)₂], s-au obținut doi clorocomplecși noi ai seriei și pe baza spectrelor IR s-a stabilit că atât metoda directă cât și cea indirectă de obținere determină formarea compușilor nitro.

3 mai 1969

Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. W. Gibbs și F. A. Genth: *Am. J. Sci.*, **24**, 86, (1857)
2. S. M. Jorgensen: *J. Am. Chem. Soc.*, **5**, 169, (1894)
3. P. K. Murmann și H. Taube: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4886, (1956)
4. R. G. Pearson și P. M. Henry: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5920, (1954)
5. J. J. Berzelius: *Pogg. Ann.*, **13**, 456, (1828).
6. N. W. Fischer: *Pogg. Ann.*, **74**, 123, (1848)
7. P. Spacu, E. Cristurean și C. Gheorghiu: *Anale. Univ. Buc.* **17**, (1967) (sub tipar)
8. J. L. Burmeister: *Coordin. Chem. Rev.*, **1**, 205, (1966)
9. J. L. Burmeister: *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 225, (1968)
10. K. Nakamoto: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley Sons, Inc. New York, London, p. 151, (1963)
11. R. E. Weston și T. F. Brodasky: *J. Chem. Phys.*, **27**, 683, (1957)
12. B. M. Gatehouse: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 79, (1958)
13. C. K. Jorgensen: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 109, (1962)

К ВОПРОСУ О КООРДИНАТИВНОЙ ХИМИИ Pd (II) КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОДЕРЖАЩИЕ ИОН NO⁻

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлен ряд новых комплексных соединений Pd (II) типа [Pd(RBig) (NO₂)₂] где R Big = производное бигуанидина, а R = фенил, хлорфенил, толил и нафтил. Были выявлены условия синтеза; были выполнены химический анализ и инфракрасные спектры.

Полученные соединения микрокристаллические порошки, окрашенные в различные тона желтого цвета и труднорастворимые в воде.

Из спектральных данных следуют отклонения, как ассиметрических так и симметрических валентных колебаний соответствующих группам N—O, к большим значениям чем замеченные для свободного иона, а именно: от 1328 см⁻¹ и 1261 см⁻¹ к примерно 1410 см⁻¹ и соответственно 1350 см⁻¹. Эти отклонения являются по мнению авторов следствием связывания через атом азота амбидентатного адденда NO₂ в исследованных соединениях.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF Pd(II)

ABSTRACT

The paper deals with a series of new compounds of Pd(II) of the type [Pd(RBig) (NO₂)₂] where RBig = biguanide derivatives and R = phenyl, chlor-phenyl, tolyl and naftyl. The conditions for synthesis have been established and the characterization of these complexes has been made based on the chemical analysis and the IR data.

The isolated compounds are microcrystalline powders, different coloured in yellow, insoluble in water.

From IR data shift of bands are observed to those corresponding to the asymmetric and symmetric stretching vibration N—O, towards higher wavenumbers than in the free ligand, namely from 1328 cm⁻¹ and 1261 cm⁻¹ to approx. 1410 and 1350 cm⁻¹ respectively. These shifts have been assigned as a consequence of the chemical bonding through the nitrogen of the ambidentate ligand NO₂ in the complexes herein studied.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE THORIULUI

Th(IV) — Acidul 1—2 dioxiantrachinon 3-metil amino
N,N diacetic (alizarin complexon)

D. NEGOIU, M. MARICA și V. TURCU

S-a studiat spectrofotometric sistemul Th — Alizarin complexon. La echilibru, se formează un singur compus chelatic colorat corespunzând unui raport molar Th : AC = 1 : 2. Atât în apă cit și în amestec apă alcool izopropilic (35%) condițiile de maximă stabilitate corespund unor concentrații mai mici de $2 \cdot 10^{-4}$ m și unui mediu puternic acid ($\text{pH} = 3,5$).

În preocupările noastre legate de aplicarea spectroscopiei în vizibil la studierea echilibrelor de formare a combinațiilor complexe a intrat și sistemul Th-acidul 1—2 dihidroxiantrachinon 3-metil amino N,N diacetic.

În literatură [1, 2] există date referitoare la compușii colorați pe care Alizarin Complexonul (AC) îi formează cu diferiți cationi, legate în special de studierea sistemelor ternare, AC — M(III) — ion F, în scopul dozării florului. Formarea unor sisteme ternare este însoțită fie de o intensificare a culorii, fie dimpotrivă de o slăbire. Se remarcă atât la sistemele ternare cit și la cele binare studiate o tendință spre disociere a compusului accentuată de variația pH-ului, solvent, concentrație. Toate acestea se vor regăsi și în cazul echilibrului studiat de noi.

Spectrele de absorbție ale reactivului (concentrație $2 \cdot 10^{-4}$ m) și compusului (concentrație $4 \cdot 10^{-5}$ m) și $\text{pH} = 3,5$ (față de apă) redată în figura 1 prezintă o mare diferență între poziția celor două maxime. Reactivul are o absorbție maximă la $\lambda = 360$ nm (diagrama 1) iar compusul la $\lambda = 500$ nm (diagrama 2). Pentru acest motiv, măsurătorile au fost făcute pentru $\lambda = 530$ nm domeniu în care absorbția reactivului este practic neglijabilă. Un mediu mai acid va determina o stabilitate mai mare pentru compușii formați așa cum rezultă din figura 2. Datele prezentate pentru două lungimi de undă prezintă o mare asemănare pentru $\text{pH} < 4,3$. După această valoare de pH absorbția diferă în funcție de lungimea de undă (crește pentru $\lambda = 530$ și scade pentru $\lambda = 560$ nm). Această comportare poate fi determinată atât de disocierea compusului (mai puțin) cit mai ales de instabilitatea acestuia. Absorbția sistemului scade în timp, echilibrul fiind stabil circa 10 minute. Încercările de a mări stabilitatea compusului prin schimbarea solventului (un solvent apro-

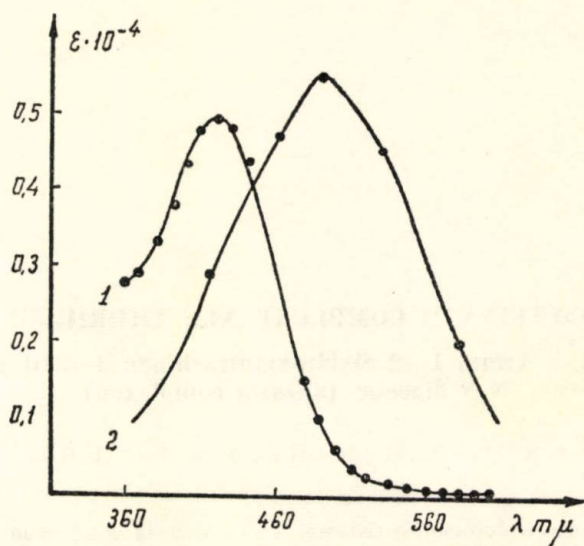


Fig. I — Spectre de absorbție

- 1 — Soluție de reactiv $2 \cdot 10^{-4}$ m la pH — 3,5
 2 — Soluție de reactanți $4 \cdot 10^{-5}$ m la pH — 3,5

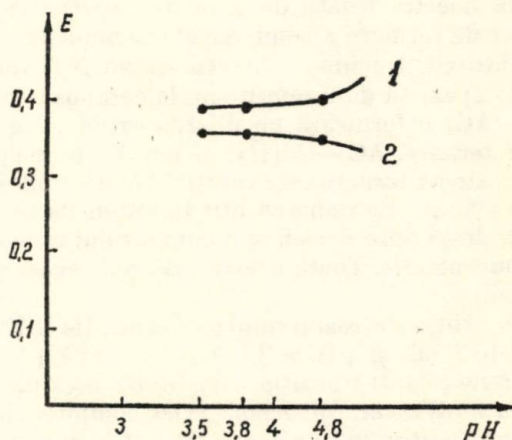


Fig. 2 — Influența pH-ului asupra absorbției echilibrului Th-AC

tic, în speță alcool izopropilic) n-au dus la rezultate spectaculoase. Compusul se comportă aproape identic atât în apă cit și în amestec apă: alcool.

Pentru comparație, studierea compoziției sistemului la echilibru a fost executată atât în apă cit și amestec alcool:apă.

Din figura 3 reprezentind influența solventului asupra absorbției se observă că cel mai indicat amestec este alcool în apă 35%.

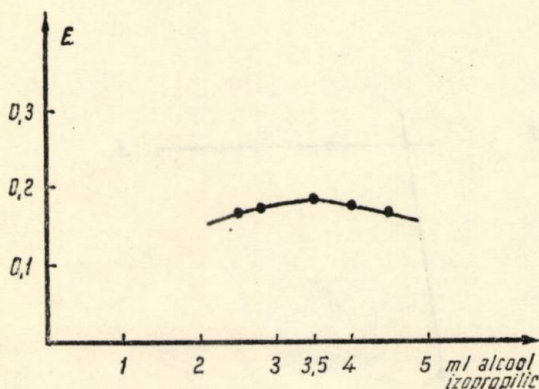


Fig. 3 — Influența solventului

Așa cum rezultă din aplicarea metodei „rapoartelor molare” și „fracțiilor molare” în studierea echilibrilor, atât în soluție în apă cât și amestec apă: alcool izopropilic, condițiile de maximă stabilitate pentru compusul format sînt: concentrații în reactanți egale sau mai mari de $2 \cdot 10^{-4}$ m, $\text{pH} < 3,8$ (s-a lucrat la $\text{pH} = 3,5$ în soluții tamponate cu acid acetic-acetat de sodiu). În aceste condiții raportul molar corespunzător formării chelatului Th(IV): AC = 1 : 2 se găsește la intersecția dreptelor (metoda rapoartelor molare figura 4 și 5) și nedeplasat (metoda fracțiilor molare figura 6) atât în apă cât și în amestec de solvenți.

Din examinarea curbelor 1, 2, 3 fig. 4 obținute prin titrare spectrofotometrică cu AC rezultă:

- o stabilitate mare a compusului atât în apă cât și în alcool izopropilic 35% la $\text{pH} = 3,5$
- valabilitatea legii Lambert-Beer în domeniul acestor concentrații (curbele 1 și 2).

Aceleași constatări se pot trage și din urmărirea variației absorbției în funcție de C_{Th} fig. 5, atât în apă (curba 1) cât și în alcool izopropilic 35% (curba 2) la $\text{pH} = 3,5$. Cele două drepte se intersectează la un raport molar Th: AC = 1 : 2, indiferent de concentrație și solvent. Se poate spune chiar că în acest domeniu de concentrație în jur de $2 \cdot 10^{-4}$ m și $\text{pH} = 3,5$ compusul este foarte stabil, echilibrul comportîndu-se ca un exemplu tipic de sistem în care se formează un compus de mare stabilitate.

Același raport molar în care cei 2 reactanți interacționează se regăsește și prin metoda fracțiilor molare a lui Job — fig. 6 curbele 1, 2 în apă și fig. 7 curbele 1, 2 în alcool izopropilic 35%.

De astă dată rezultă și mai clar diferența de stabilitate a compusului format în mediu puternic acid în funcție de solvenți. În timp ce curbele 1 și 2 fig. 7 se apropie de cazul ideal (două drepte ce se întretaie), în apă curbele 1 și 2 fig. 6 au o formă mai rotunjită fapt ce pledează pentru o stabilitate mai mare a compusului în alcool izopropilic și o tendință de disociere mai marcată în apă.

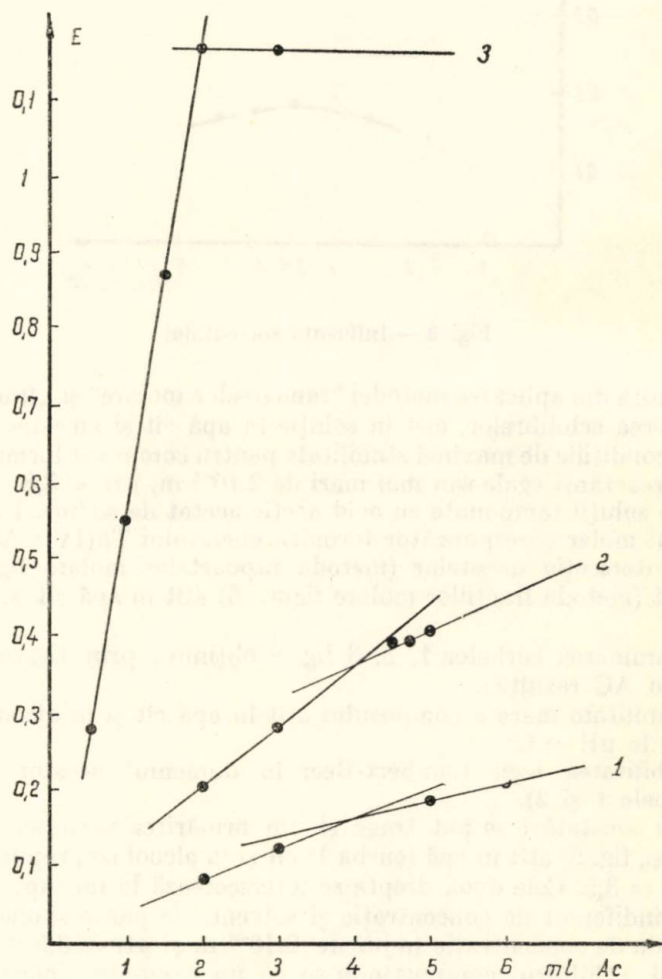


Fig. 4 —

- 1 — $[\text{Th}^{4+}]$ — constant — $2 \cdot 10^{-5} \text{m}$ în apă la pH — 3,5
(2ml soluție Th^{4+} 10^{-4}m la 10 ml soluție)
- 2 — $[\text{Th}^{4+}]$ — constant — 10^{-5}m în apă la pH — 3,5
(2 ml soluție Th^{4+} $2 \cdot 10^{-4}$ la 10 ml soluție)
- 3 — $[\text{Th}^{4+}]$ — constant — 10^{-4}m în alcool izopropilic la pH — 3,5
(1 ml soluție Th^{4+} 10^{-2}m la 10 ml soluție)

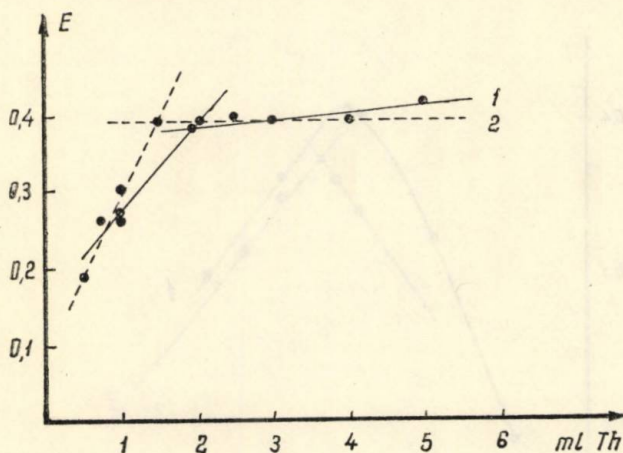


Fig. 5

- 1 — [AC] — constant — $8 \cdot 10^{-5}$ m în apă la pH — 3,5
 (4 ml soluție AC $2 \cdot 10^{-4}$ m la 10 ml soluție)
 2 — [AC] — constant — $6 \cdot 10^{-5}$ m în apă la pH — 3,5
 (3 ml soluție AC $2 \cdot 10^{-4}$ m la 10 ml soluție)

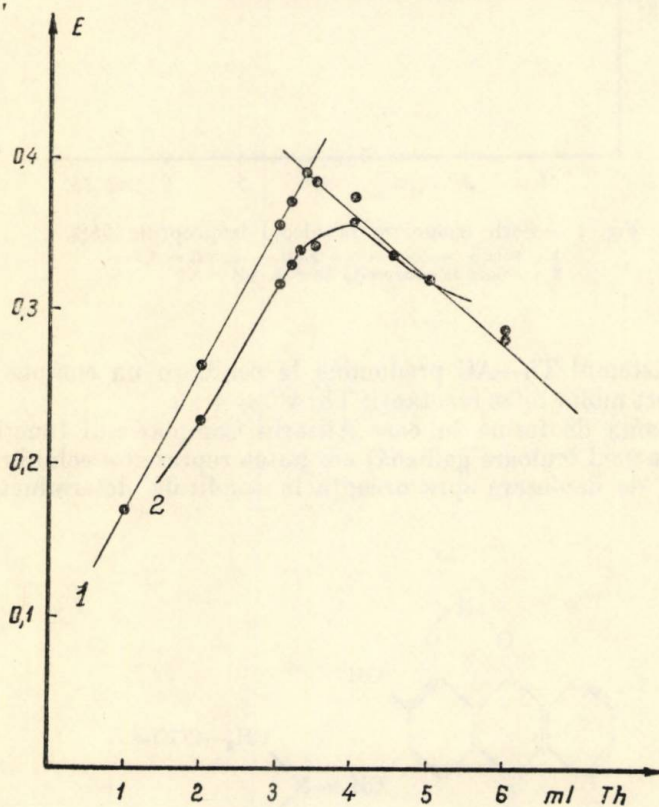


Fig. 6 — Serii izomolare în apă

- 1 — Soluții de concentrații $2 \cdot 10^{-4}$ m, pH — 3,5
 2 — Soluții de concentrații 10^{-4} m, pH — 3,5

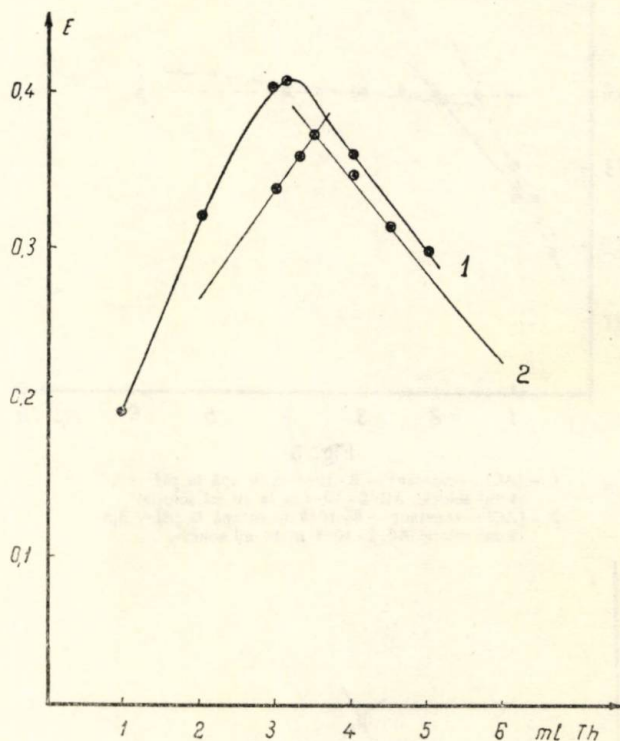


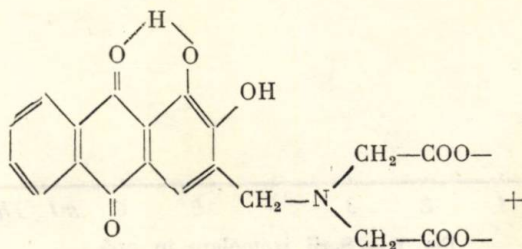
Fig. 7 — Serii izomolare în alcool izopropilic 35%

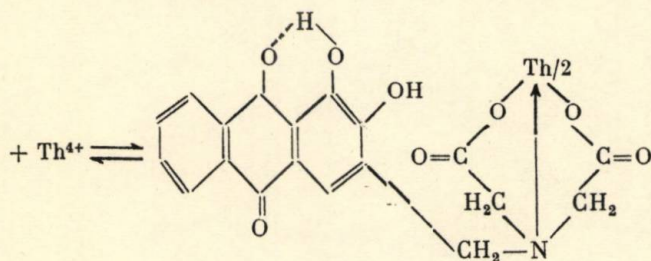
1 — Soluții de concentrație $2 \cdot 10^{-4}$ m, pH — 3,5

2 — Soluții de concentrație 10^{-4} m, pH — 3,5

Deci în sistemul Th—AC predomină la echilibru un compus corespunzând unui raport molar între reactanți: Th:AC = 1 : 2

Ținând seama de forma în care Alizarin Complexonul funcționează în mediu puternic acid (culoare galbenă) am putea reprezenta echilibrul studiat, cu o tendință de deplasare spre dreapta în condițiile determinate, în felul următor:





14 mai 1969

Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. R. Belcher, T. S. West: *Talanta* 8, 853—62 (1961)
2. M. Hanocq, L. Molle: *Analytica Chimica Acta*, 40 (1), 13, (1968)

СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЛА

Th (IV)— окись 1,2 дихидроксиантракин 3 — метил амин N,N диацет
(ализарин комплексон)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Спектрофотометрически изучалась система Th — ализарин комплексон. В равновесии образуется одно единственное окрашенное соединение, отвечающее молярному соотношению Th: AC = 1 : 2. Как в воде, так и в смеси вода — изопропиловый спирт (35%), условия максимальной устойчивости соответствуют некоторым меньшим концентрациям $2 \cdot 10^{-4}$ м. и сильной окислительной среде (pH = 3,5).

COMBINAISONS COMPLEXES DU THORIUM

Th(IV) — L'ACIDE 1, 2 DIHYDROXYANTHRAQUINONE 3 — METIL AMINO,
N, N DIACETIQUE (ALIZARINE COMPLEXONE)

R É S U M É

On a étudié spectrophotométrique le système Th-Alizarine complexon à l'équilibre se forme une seule combinaison complexe colorée, qui correspond à un rapport molaire Th : AC = 1 : 2. Tant dans l'eau que dans la mixture d'eau et alcool isopropilique (35%), les conditions du maximum de stabilité correspondent aux concentrations plus petites que $2 \cdot 10^{-4}$ m et à un milieu fortement acide (pH = 3,5).



Structure of compound 1

1. The first part of the paper describes the synthesis of compound 1, which was carried out in a series of steps starting from a simple aromatic compound.

2. The second part of the paper discusses the properties of compound 1, including its melting point, boiling point, and solubility.

3. The third part of the paper presents the results of the infrared and nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of compound 1, which were used to confirm its structure.

4. The fourth part of the paper describes the synthesis of compound 2, which was carried out in a similar manner to the synthesis of compound 1.

5. The fifth part of the paper discusses the properties of compound 2, including its melting point, boiling point, and solubility.

NUMERELE DE UNDĂ ALE VIBRAȚIILOR NORMALE ALE UNOR SPECII IZOTOPICE $\text{XH}_4(\text{T}_d)$.

ADRIAN OCTAV FULEA

Se calculează numerele de undă necunoscute sau nesigure în literatură ale vibrațiilor normale ale unor specii izotopice XH_4 ($\text{X} = \text{B}, \text{N}, \text{P}$), folosindu-se regula produsului sau ecuația seculară.

Utilizarea scindărilor izotopice în principala problemă a spectroscopiei în infraroșu, calculul constantelor de forță ale moleculelor de tipul $\text{XY}_4(\text{T}_d)$ a fost întrebuințată mult în ultimii ani. Modurile de folosire a acestor scindări în calculul constantelor de forță este dat printre alte lucrări și în [1], [2], [3], [4].

Lucrarea de față prezintă o continuare a studiului efectului izotopic în spectrul infraroșu al moleculelor și ionilor de tipul $\text{XY}_4(\text{T}_d)$ într-o direcție opusă însă cu a lucrărilor mai sus indicate, anume calcularea numerelor de undă ale vibrațiilor normale. În această problemă s-a lucrat mult mai puțin, existând astfel de calcule pentru BT_4^- [5], efectuate prin metoda matricii FG. Deși mai puțin important decât evaluarea constantelor de forță, calculul numerelor de undă ale vibrațiilor normale își are importanța, în special datorită greutateii de obținere a unor specii izotopice și a condițiilor experimentale de obținere a spectrelor acestora, precum și a posibilității existenței rezonanței Fermi.

Moleculele de tipul $\text{XY}_4(\text{T}_d)$ au patru vibrații normale. Reprezentarea totală a grupului T_d pe spațiul configurațional de vibrație al moleculei $\text{XY}_4(\text{T}_d)$ este [6]:

$$\Gamma_v = A_1 + E + 2F_2 \quad (1)$$

În spectrul Raman sînt permise toate vibrațiile. În spectrul infraroșu sînt permise numai vibrațiile triplu degenerate.

În figura 1 se dă reprezentarea modului de vibrație A_1 și una din reprezentările modurilor de vibrație degenerate, pentru fiecare din acestea, după lucrarea [7].

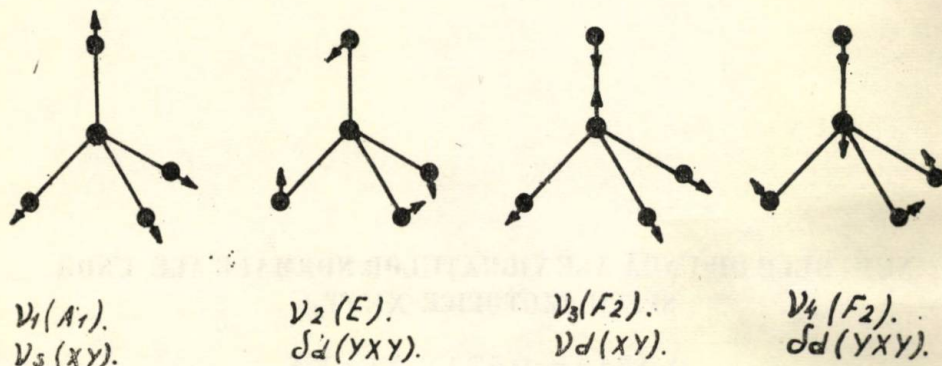


Fig. 1

Regula produsului Redlich-Teller pentru fiecare specie de simetrie este [6:] pentru vibrațiile A_1 și E :

$$\frac{\omega_1^*}{\omega_1} = \frac{\omega_2^*}{\omega_2} = \left(\frac{m_z}{m_z^*} \right)^{1/2} \quad (2)$$

pentru vibrațiile F_2 :

$$\frac{\omega_3^*}{\omega_3} \frac{\omega_4^*}{\omega_4} = \left(\frac{m_y}{m_y^*} \right) \left(\frac{m_x}{m_x^*} \cdot \frac{m_x^* + 4m_y^*}{m_x + 4m_y} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Considerînd o pereche izotopică XY_4 , X^*Y_4 (T_d), conform cu Dennison [8] putem scrie:

$$\omega_i^* = \sigma_i (1 + x_{ii}) \quad (4)$$

$$\omega_i^* = \sigma_i^* \left(1 + x_{ii} \frac{\omega_i^*}{\omega_i} \right) \cong \sigma_i^* \left(1 + x_{ii} \frac{\sigma_i^*}{\sigma_i} \right) \quad (5)$$

unde ω_i = numărul de undă armonic

σ_i = numărul de undă observat experimental

În tabela 1 sint sumarizate numerele de undă cunoscute ale speciilor izotopice ale BH_4^- , NH_4^+ , PH_4^+ . În tabela 1 se vede că valoarea lui $\sigma_1(A_1)$ pentru vibrația A_1 a speciei $B^{11}D_4^-$, dată ca nesigură, este mult diferită față de aceea a speciei $B^{10}D_4^-$ (1604 cm^{-1}). Conform relațiilor (2), (4) și (5) și presupunînd că atribuirea vibrațiilor în spectrul speciei izotopice $B^{10}D_4^-$ este corectă, obținem pentru $\sigma_1(A_1)$ al speciei $B^{11}D_4^-$ valoarea 1604 cm^{-1} . Faptul că această vibrație nu poate avea valoarea dată în tabela 1 a fost observat și de către Brearley și Sundaram [5]. Aceeași discuție o comportă valoarea dată ca nesigură $\sigma_2(E) = 1646 \text{ cm}^{-1}$, a speciei izotopice $N^{15}H_4^+$.

Analog cu cazul de mai sus, vom găsi pentru $\sigma_2(E)$ valoarea 1680 cm^{-1} . Probabil că cele două valori greșite ale vibrației E pentru $B^{11}D_4^-$ și respectiv $N^{15}H_4^+$ se datoresc fenomenului de rezonanță Fermi, lucru pentru care pledează și faptul că atribuirea s-a făcut la aceeași simetrie de vibrație.

În tabela 1 nu se dau numerele de undă pentru vibrațiile A_1 ale speciilor izotopice pentru $N^{15}H_4^+$ și pentru NT_4^+ . Din relațiile (2), (4) și (5) rezultă pentru acestea valorile 3040 respectiv 1870 cm^{-1} .

TABELUL Nr. 1

Numerele de undă cunoscute (α) ale vibrațiilor normale

IONUL	Numărul de undă observat (cicli/cm)			
	$\sigma_1 (A_1)$	$\sigma_2 (E)$	$\sigma_3 (F_2)$	$\sigma_4 (F_2)$
$N^{14}H_4^+$	3040	1680	3145	1400
$N^{15}H_4^+$	—	(1646)	3137	1399
$B^{11}H_4^-$	2264	1210	2244	1080
$B^{10}H_4^-$	2270	1208	2250	1093
$B^{11}D_4^-$	(1570)	855	1696	823
$B^{10}D_4^-$	1604	856	1707	827
PH_4^+	2304	1040	2370	930
PD_4^+	(1652)	777	1740 1656	701 683
$NT_4^+ [9]$	—	976	2022	913
$B^{11}T_4^- [5]$	1334	712	1474	703

(a) Datele fără indicații bibliografice din tabela 1 sînt luate din lucrare [7].

Pentru vibrațiile normale ale speciei izotopice $B^{11}T_4^-$ s-au calculat numerele de undă ale vibrațiilor normale de către Breadley și Sundaram [5]. Să obținem numerele de undă pentru $B^{10}T_4^-$. Vibrațiile A_1 și E au aceleași valori pentru $B^{11}T_4^-$ și pentru $B^{10}T_4^-$. Rămîn de calculat $\sigma_3(F_2)$ și $\sigma_4(F_2)$.

Pînă acum am urmat calea folosirii regulii produsului, în determinarea numerelor de undă ale vibrațiilor A_1 și E , fără a rezolva ecuația seculară a problemei.

Am putut face acest lucru deoarece matricea energiei cinetice este complet diagonalizată pentru aceste două vibrații. Acest lucru nu mai este valabil pentru vibrațiile F_2 .

Din fig. 1 observăm că la vibrația ν_3 proiecțiile deplasărilor celor patru atomi Y pe direcția deplasării atomului X se scad din deplasarea acestui atom, la o vibrație a moleculei, pe cînd la ν_4 , deplasarea unui Y se adună cu aceea a lui X .

Facem apoi observația că în cazul vibrației $\nu_3(F_2)$ (stretching) forțele elastice sînt mai puternice decît în cazul vibrației $\nu_4(F_2)$ (bending) Prin urmare, ν_4 va fi mult mai puțin influențat de către o variație mică a masei lui X ca ν_3 .

Dacă și masa lui Y este suficient de mare, putem presupune cu bună aproximație că $\omega_4(F_2)$ este aproape constant la schimbul izotopic XY_4 X^*Y_4 (T). Această afirmație se verifică pentru toate speciile izotopice XY_4 , X^*Y_4 (T_d) cu m_Y destul de mare, ale căror spectre se cunosc. Prin urmare, vom admite că $\omega_4^* \approx \omega_4$ pentru perechea $B^{10}T_4^-$, $B^{11}T_4^-$. Egalitatea (3) devine:

$$\frac{\omega_3^*}{\omega_3} = \left(\frac{m_X}{m_X^*} \cdot \frac{m_X^* + 4m_Y}{m_X + 4m_Y} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Cu ajutorul tabelii 1, a relațiilor (4), (5) și (6) și a valorii $x_{ii} = 0,032$ din lucrarea [5] găsim $\sigma_3(F_2) = 1519 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_4(F_2) = 703 \text{ cm}^{-1}$

În sfârșit, ne mai interesează numerele de undă ale PT_4^+ .

Pentru vibrațiile A_1 și E acestea se pot obține ușor din ec (2), (4) și (5) cunoscând numerele de undă ale PH_4^+ (tabela 1) precum și factorii de anarmonicitate [4].

Obținem pentru $\sigma_1(A_1) = 1368 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru vibrația E obținem folosind valoarea calculată $x_{ii} = 0,271$ $\sigma_2(E) = 519 \text{ cm}^{-1}$. În [4] am arătat că această valoare pare destul de improbabilă. Dacă admitem pentru x_{ii} al vibrației E aceeași valoare ca pentru vibrația A_1 , lucru destul de obișnuit în astfel de situații, obținem pentru specia izotopică PD_4^+ : $\sigma_2(E) = 749 \text{ cm}^{-1}$, față de 777 cm^{-1} , cit este dat în tabela 1. Se poate ca 749 cm^{-1} să fie valoarea adevărată, ținând seama că spectrul PD_4^+ a fost efectuat în pas-

tilă. Cu $\sigma_2(E) = 749 \text{ cm}^{-1}$ obținem constantele de forță, diferite de cele din lucrarea [4], din tabela 2.

Calculăm $\sigma_2(E)$ al PT_4^+ în cele două ipoteze, obținând $\sigma_2 = 618 \text{ cm}^{-1}$ sau 601 cm^{-1} . Un spectru al PT_4^+ ar rezolva și incertitudinea cu privire la vibrația E a ionului PD_4^+ .

Pentru a obține $\sigma_3(F_2)$, și $\sigma_4(F_2)$ vom face apel la ecuațiile (VII) și (VIII) din [4], precum și la factorii de anarmonicitate pentru vibrațiile F_2 [4]. Obținem $\sigma_3(F_2) = 1463 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_4(F_2) = 569 \text{ cm}^{-1}$.

Rezultatele obținute în acest articol sint strinse în tabela 3.

TABELUL Nr. 2
Unele constante de forță (a) ale PH^+ (Td)

Constanta de forță	Lucrarea [4]	Lucrarea de față
F_{22}	0,344	0,247
$f\alpha$	0,299	0,234
$f'\alpha\alpha$	0,045	0,07
$f\alpha\alpha$	-0,057	-0,0405

(a) Semnificația constantelor de forță de valență este dată în [3], iar a constantelor de forță de simetrie în [4].

TABELUL Nr. 3
Numerele de undă calculate

IONUL	Numărul de undă calculat (cicli/cm)			
	$\sigma_1(A_1)$	$\sigma_2(E)$	$\sigma_3(F_2)$	$\sigma_4(F_2)$
$B^{11}D_4^-$	—	1604	—	—
$N^{15}H_4^+$	3040	1680	—	—
$N^{14}T_4^+$	1870	—	—	—
$B^{10}T_4^-$	1334	712	1519	703
$P^{31}D_4^+$	—	(749)	—	—
$P^{31}T_4^+$	1368	601 618	1500	583

În încheiere facem observația că aproximația $\omega_4 \simeq \omega_4^*$ pentru două specii izotopice XY_4 , X^*Y_4 (Td) poate folosi la calculul a cinci constante de forță de valență în aproximația armonică după metoda descrisă în [3], în ipoteza că X^*Y_4 nu are spectrul cunoscut.

BIBLIOGRAFIE

1. A. O. Fulea: Lucrare de diplomă 1964
2. A. A. Chalmers and D. C. Mc. Kean: Spectrochim. Acta, 22 (2), 251 (1966)
3. V. E. Sahini and A. O. Fulea: Rev. Roum. Chim. 11 1045 (1966)
4. V. E. Sahini and A. O. Fulea va apare în Rev. Roum. Chim. 14 (1) 1069
5. N. Brearley and Sundaram Z.: Phys. Chem. (Frankfurt) 32, 219 (1962)
6. E. B. Wilson, T. C. Gross and P. C. Decius: „Molecular vibrations“ Mc. Graw Hill, New York p. 303.
7. K. Nakamoto: „Infrared spectra of inorganic and coordination compounds“ John Wiley New York 1964, p. 104, 106.
8. D. M. Dennison: Rev. Modern Phys. 12, 175 (1940).
9. W. A. Morgan, P. A. Staats and T. H. Goldstein: J. Chem. Phys. 27, 1212 (1957)

**ВОЛНОВЫЕ НОМЕРА НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ
НЕКОТОРЫХ ИЗОТОПНЫХ СОРТОВ**

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе вычислены неизвестные или сомнительные волновые номера нормальных колебаний некоторых изотопных сортов XH_4 (Td), ($X=\text{B}, \text{N}, \text{P}$), употребляя правило произведения или вековое уравнение

Результаты собраны в таблице №. 3.

В этой работе предположили что $\omega_4 \simeq \omega_4^*$ для изотопной пары $\text{B}^{10}\text{T}_4^-$, $\text{B}^{11}\text{T}_4^-$, основываясь на физические обоснования.

WAVE NUMBERS OF NORMAL VIBRATIONS OF SOME ISOTOPIC PAIRS $\text{XH}_4(\text{Td})$

ABSTRACT

In this paper we calculated the unknown or uncertain wave numbers of the normal vibration of some isotopic pairs $\text{XH}_4(\text{Td})$ ($X = \text{B}, \text{N}, \text{P}$), using the product rule or secular equation.

The results are gathered in Table 3.

We have suppose in this work that $\omega_4 \simeq \omega_4^*$ for the isotopic pair $\text{B}^{10}\text{T}_4^*$, $\text{B}^{11}\text{T}_4^-$, based on the physical reasons.

INSTALAȚIE MICROCATALITICĂ PENTRU STUDIUL PROFIELORE DE TEMPERATURĂ

A. IONESCU și A. SZABO

În lucrarea de față este descrisă o instalație de laborator construită în principal cu piese indigene, care permite studii complexe asupra reacțiilor catalitice.

Cu ajutorul acestei instalații se pot efectua atît teste chimice obișnuite asupra catalizatorilor solizi în raport cu diferiți parametri variabili (temperatură, debit de alimentare cu reactanți, tipul reactanților, etc.) cît și studii privitoare la transferul de masă și de căldură prin posibilitatea obținerii profilelor de temperatură ale stratului de catalizator și ale reactorului.

Prin automatizările introduse, posibilitățile de reglare și control ale instalației sint foarte comode și eficace.

Metoda de stabilire experimentală a condițiilor optime ale unui proces într-un reactor de un anumit tip, permite să se obțină rapid rezultate practic importante, fără a aprofunda mecanismul procesului respectiv într-o măsură prea mare. Această metodă prezintă anumite avantaje ca o cale pentru rezolvarea operativă a problemelor industriale.

Prin cercetarea experimentală de laborator, se poate stabili într-un timp util valoarea optimă de lucru, variind un număr mic de variabile independente.

Calea cea mai eficientă dar și cea mai dificilă în studiul experimental, în reactoare de laborator, constă în studierea cantitativă separată a tuturor fenomenelor multiple (cinetica transformărilor chimice respective, transferul de masă, transferul termic, regimul de curgere, etc) a căror interacțiune crează aspectul procesului catalitic real. În acest fel studiile experimentale trebuiesc efectuate în condițiile în care se exclude acțiunea tuturor factorilor în afara celui studiat. Un parametru foarte important a cărui variație poate să ne dea informații asupra fenomenelor intime din interiorul granulelor de catalizator cît și de la suprafața acestora, precum și asupra fenomenelor de transport termic, este bineînțeles temperatura.

Pe baza ecuației generale a lui Damköhler referitoare la transportul de căldură (semnificația notațiilor este dată în lista de simboluri):

$$\frac{v(\rho c_p T)}{v\tau} - \text{div}(\rho c_p T v) + \text{div}(\lambda^{(p)} \text{grad } T) + \omega \lambda^{(p)} \Delta T + v_i j_i \Delta H = 0 \quad (1)$$

în care primul termen reprezintă variația căldurii cu timpul, al doilea transferul prin convecție, al treilea prin conducție, al patrulea transferul de căldură prin peretele reactorului și al cincilea termen sursa de căldură, se poate face următoarea clasificare a reactoarelor catalitice.

1. Dacă termenii 2 și 3 sînt nuli în ec. (1), atunci în fiecare punct al sistemului temperatura este aceeași iar căldura apărută în reacție pleacă din sistem prin conductibilitate termică. În acest caz reactorul este izoterm, bineînțeles această situație fiind ideală nu poate fi realizată în practică. În practică se realizează situația în care temperatura peretelui reactorului este aceeași în orice punct și temperatura reactanților la intrarea și la ieșirea din reactor este constantă, existînd numai un gradient radial de temperatură, relativ mic, Un astfel de reactor poate fi numit cvasi-izoterm.

2. Dacă termenul 4 din ec. (1) este nul, nu există transfer de căldură prin peretele reactorului iar căldura de reacție părăsește sistemul cu fluxul de reactanți; reactorul se numește adiabatic. Acest caz este de asemenea ideal deoarece nici un reactor nu poate avea o izolație termică perfectă. În practică sînt numite reactoare adiabactice cele bine izolate termic, mai corect denumite cvasi-adiabactice.

Evident că în ambele cazuri, atît pentru reactorul izoterm cît și pentru cel adiabatic, în regim staționar primul termen al ec. (1) este nul.

În reacțiile catalitice eterogene pe catalizatori poroși, procesele de transport în interiorul granulelor de catalizator pot avea o influență considerabilă asupra vitezei de conversie totală.

În cazul cînd conductibilitatea termică a granulei este relativ mică, caz destul de des întîlnit în practică și de asemenea valorile absolute ale entalpiei de reacție sînt relativ mari, întîlnim în reactor un gradient de temperatură apreciabil. În acest caz trebuie să se țină seama, pe lîngă conservarea masei:

$$\operatorname{div} \bar{j}_i - v_i R(c_i) = 0 \quad (2)$$

și de conservarea energiei:

$$\operatorname{div} \bar{q} + \Delta H R(T, c_i) = 0 \quad (3)$$

Deoarece viteza de reacție R se exprimă neliniar în funcție de temperatură, apar dificultăți substanțiale în calcularea profilelor de concentrație și de temperatură, chiar în cazul unor cinetici simple. Totuși Damköhler [1], reușește să demonstreze că profilele de concentrație și de temperatură sînt legate prin relația liniară:

$$T^{(c)} - T^{(s)} = - \frac{\Delta H}{v_i \lambda^{(c)}} \frac{D^{(c)}}{D^{(c)}} (c_i^{(c)} - c_i^{(s)}) \quad (4)$$

Dacă se consideră că concentrația reactantului în interiorul granulei este nulă atunci ec. (4) devine:

$$\frac{v_i \lambda^{(c)}}{\Delta H D^{(c)}} (T^{(c)} - T^{(s)}) = c_i^{(s)} \quad (5)$$

O relație analogă se poate scrie și pentru difuzia și conducția de temperatură în stratul de separare gaz-solid:

$$-\frac{\nu_i \lambda^{(g)}}{\Delta H D^{(g)}} (T^{(s)} - T^{(g)}) = c_i^{(s)} - c_i^{(g)} \quad (6)$$

Scăzînd ec. (6) din ec. (5) în urma unor transformări simple obținem:

$$T^{(c)} - T^{(g)} + (k - 1) (T^{(s)} - T^{(g)}) = \frac{\Delta H D^{(c)} c_{\text{total}} X^i}{\nu_i \lambda^{(c)}} \quad (8)$$

în care

$$k = D^{(c)} \lambda^{(g)} / D^{(g)} \lambda^{(c)}$$

Notînd cu

$$\alpha = \Delta H D^{(c)} c_{\text{total}} / \nu_i \lambda^{(c)}$$

ecuația (7) devine:

$$T^{(c)} - T^{(g)} + (k - 1) (T^{(s)} - T^{(g)}) = \alpha X_i \quad (8)$$

Această relație ne permite trasarea unor curbe profil de temperatură în funcție de concentrația în diferiți componenți ai reacției obținînd astfel date privitoare la difuzia în interiorul granulei de catalizator.

Deoarece în studiile proceselor catalitice pe catalizatori solizi, interesează toată suprafața granulelor de catalizator (suprafața externă și internă), procesul de transport de materie și căldură în zona de reacție poate fi descompus în două etape:

- transportul de la fluid la suprafața externă a granulelor de catalizator.
- transportul în interiorul granulei de catalizator.

În acest sens pentru a ține cont de neuniformitatea temperaturilor în diverse zone de reacție sînt necesare studii de profile de temperatură [2, 3].

Pentru profile de temperatură sînt date de literatură care privesc în special distribuția de temperatură în diverse piese [4] și care urmăresc mai mult studiul profilelor de conductibilitate termică.

La studiul reacțiilor catalice problema se pune în cu totul alt mod. În cazul unui reactor cu flux longitudinal deoarece viteza de reacție variază în lungul reactorului, va varia și diferența de temperatură între gaz și solid. Deci un reactor izoterm în fază gazoasă nu poate fi izoterm în fază solidă. Totuși dacă diferența de temperatură între fluid și solid nu este prea mare și variația parametrilor de intrare și ieșire din reactor este mică, este posibilă menținerea reactorului într-un regim izoterm și în fază solidă. În cazul unor reacții exoterme respectiv endoterme temperatura din faza solidă va fi evident superioară sau inferioară celei din faza fluidă.

Ținînd seama de necesitatea efectuării unor studii de profile de temperatură, în cazul reacțiilor catalitice studiate de noi în lucrări anterioare [5—7] am considerat necesar să proiectăm și să construim o instalație originală complexă pentru studiul transferului de masă și de căldură.

Descrierea instalației

Schema de principiu a instalației construite de noi este dată în figura 1.

Reactorul. Reactorul (10) este un tub de sticlă Jena avînd lungimea 250 mm, 25 mm diametru interior și 28 mm diametru exterior. Temperatura de-a lungul axei reactorului este măsurată cu două termocuple fier-constantan, unul fix (11) și unul mobil (12) cu care se poate măsura temperatura din 10 în 10 mm dealungul reactorului. Poziția termocuplului este înregistrată cu un dispozitiv electric de semnalizare.

Diametrul reactorului a fost ales pe baza relațiilor dintre $h^{(gp)}/h^{(g)}$ și d/δ date de McAdams [8], care în rezumat sînt prezentate în tabelul 1.

TABELUL Nr. 1
Relația între $h^{(gp)}/h^{(g)}$ și d/δ

d/δ	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
$h^{(gp)}/h^{(g)}$	5,50	7,00	7,80	7,50	6,60

Maximul raportului $h^{(gp)}/p^{(g)}$ corespunde de d/δ egal cu 0,15 arătînd că cea mai bună transmitere de căldură, într-un reactor cu catalizator este atunci cînd diametrul granulelor de catalizator d este de circa șapte ori mai mic decît diametrul reactorului, δ . Faptul că granulele de catalizator obținute cu preșele existente în laboratorul nostru, cu diametrul de 3,5 mm, a necesitat pentru a respecta condiția menționată mai sus, să confecționăm reactorul dintr-un tub cu diametrul de 25 mm.

Condiția pentru o bună izotermicitate de-a lungul reactorului, constă în faptul de a putea consuma în fiecare strat de catalizator, toată căldura care s-a produs în urma reacției, adică de a avea în orice punct al reactorului respectată condiția:

$$R\Delta H = \frac{4h^{(gp)}}{\delta} (T^{(g)} - T^{(p)}) \quad (9)$$

Deoarece viteza de reacție variază de-a lungul reactorului, este necesar să se poată varia temperatura, $T^{(p)}$, a peretelui.

O soluție poate fi aceea de a introduce reactorul într-o baie termostatăată și de a varia temperatura peretelui prin căldura furnizată de diverse rezistențe independente, dispuse de-a lungul peretelui reactorului, soluție însă destul de complicată din punct de vedere practic.

O altă variantă posibilă pentru a putea reduce diferența de temperatură dintre gaz și perete ar fi reducerea diametrului reactorului, însă în acest caz dacă nu am reduce și diametrul granulelor de catalizator am veni în contradicție cu criteriul lui McAdams [8].

Soluția cea mai convenabilă, pe care am ales-o, atît în ceea ce privește simplitatea cît și în ceea ce privește controlul reactorului este utilizarea unui cuptor, încălzit cu o rezistență electrică, fig. 1, format dintr-un aliaj bronz

de aluminiu (10% Al), avînd proprietăți remarcabile în ceea ce privește transferul de căldură. Pentru asigurarea unui bun transfer de căldură, rezistența electrică nu este izolată decît cu o carcasă metalică de protecție. Încălzirea cuptorului este comandată de un termoregulator electric. Elementul sensibil al termoregulatorului este introdus în locașul (14). De asemenea cu ajutorul termocuplului mobil, introdus în locașul (15) se poate controla profilul de temperatură al cuptorului. Cu un astfel de echipament, temperatura în cuptor și în reactor se poate regla cu o precizie de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Preîncălzitorul-evaporator. Preîncălzitorul-evaporator (8) este un tub de sticlă Jena avînd lungimea 150 mm, 15 mm diametrul interior și 18 mm diametrul exterior. Încălzirea preîncălzitorului se realizează cu un cuptor (9), alimentat cu tensiune variabilă. Temperatura fluxului de reactanți la ieșirea din preîncălzitor se controlează cu un alt termocuplu. Pentru a asigura o bună transmitere a căldurii, preîncălzitorul este umplut cu bile de sticlă cu diametrul cca. 2 mm, ceea ce este în acord cu criteriul lui McAdams, avînd în vedere diametrul preîncălzitorului. De asemenea umplutura de sticlă din preîncălzitor, mărind suprafața de încălzire favorizează evaporarea reactantului lichid și amestecarea lui cu reactantul sau reactanții gazoși introduși.

Fluxul reactanților în instalație. Instalația construită permite să se lucreze în următoarele condiții, fără a schimba catalizatorul:

- un singur reactant gazos în fluxul de alimentare
- doi reactanți gazoși în fluxul de alimentare
- un reactant gazos și un reactant în stare de vapori în fluxul de alimentare
- doi reactanți gazoși și un reactant în stare de vapori în fluxul de alimentare.

Gazele reactante de la butelii intră în instalație la presiunea de 2 atm, prin ventilele cu ac (V) și flowmetrele (4). Cu ajutorul ventilelor (V) se reglează debitul necesar care este măsurat cu flowmetrele (4). Presiunea celor două gaze reactante se măsoară cu manometrele diferențiale (5). Pentru a purifica și usca gazele introduse în instalație, acestea sînt trecute prin cîte patru vase de uscare (6) umplute cu silicagel și site moleculare 5A. În continuare gazele reactante trec prin amestecătorul-omogenizator (7) cu șicane în preîncălzitorul-evaporator (8), pe la partea inferioară (fig. 1). În cazul cînd se lucrează cu un singur gaz reactant se închide robinetul primului circuit, aflat înaintea omogenizatorului (7).

În preîncălzitorul-evaporator (8) pe la partea superioară intră reactantu lichid provenit de la dispozitivul de alimentare format din trei biurete de diferite calibre (1), transportat de pompa de alimentare (3). Alimentarea biuretelor cu reactantul lichid se realizează prin cădere liberă din rezervorul (2). Dispozitivul de alimentare cuprinde trei biurete de 1 cm³, 10 cm³ și de 25 cm³, care se utilizează separat în funcție de debitul necesar condițiilor de lucru. Variația debitului pompei (3) se poate face în limitele 5—2 000 cm³/oră.

Din preîncălzitorul fluxul de reactanți intră în reactorul (10) pe la partea superioară. Reactorul comunică printr-un robinet cu manometrul (5) care permite măsurarea presiunii totale a fluxului de reactanți. Fluxul de reactanți

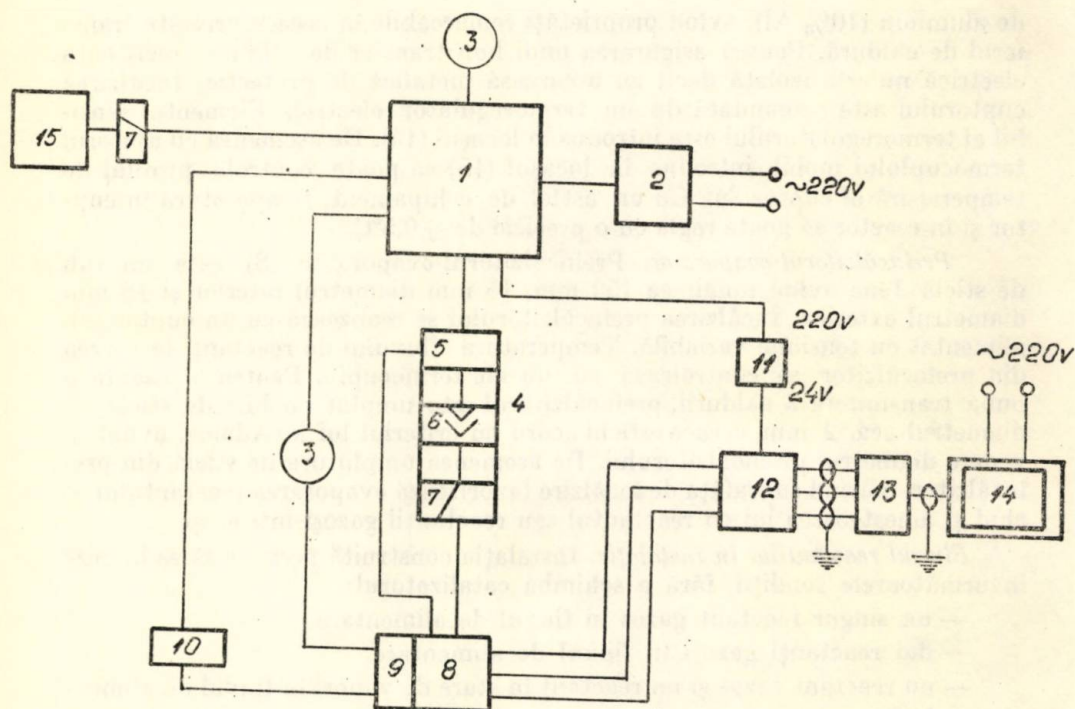


Fig. 2 — Schema bloc a instalației electrice.

1. Autotransformator; 2. Contactor; 3. Aparate de măsură (voltmetru, ampermetru); 4. Termoregulator electronic; 5. Punte de comandă; 6. Amplificator; 7. Releu de comandă; 8. Cuptorul reactorului; 9. Cuptorul preîncălzitorului; 10. Milivoltmetru reglator cu testare; 11. Transformator; 12. Dispozitiv de comandă al termocuplelor mobile; 13. Selector; 14. Milivoltmetru electronic înregistrator; 15. Motorul pompei de alimentare.

intrat în reactor trece prin stratul de umplutură inertă (16) și stratul de catalizator (17), iar produșii de reacție părăsesc reactorul prin partea inferioară, trecând prin refrigerentul (18) și trapa de răcire (19, 20). În cazul unor reacții cu efect termic mare pentru a evita supraîncălzirile locale se recomandă diluarea catalizatorului cu granule de material inert. Dacă produșii de reacție sînt volatili și nu conțin nici urme de apă sînt trecuți direct prin gazometrul (23) la cromatograf pentru analiză. În cazul în care în reacție apar produși condensabili sau gaze care pot fi absorbite în diferite soluții, produșii de reacție care nu au condensat în refrigerentul (18) sau în trapa (19), sînt trecuți printr-o baterie de patru vase de absorbție (11), un separator de picături (22) și o baterie de trei vase de uscare în gazometrul (23). Introducerea probelor în cromatograf se face cu ajutorul unui ventil cu șase căi.

Sistemul de alimentare electrică și reglare automată. Alimentarea electrică a instalației se poate urmări în fig. 2.

Instalația este cuplată la rețea prin intermediul unui contactor (2) și a unui autotransformator (1). Contactorul permite decuplarea generală a instalației în cazul unui scurt-circuit. Autotransformatorul utilizat permite, datorită prizelor sale multiple de ieșire, alimentarea la diverse tensiuni fixe cît și

la tensiuni variabile. De la autotransformator sînt alimentate următoarele dispozitive: releul (7) și motorul pompei de alimentare (15), termoregulatorul electronic (4) și cuptorul (8), preîncălzitorul (9) și transformatorul de coborîre (11). Caracteristicile principalelor piese utilizate în instalație sînt date în tabelul 2.

TABELUL Nr. 2
Principalele piese utilizate în schema electrică

Poziția în fig. 2	Locul fabricației	Denumirea aparatului	Caracteristicii
1	Electrotehnica București	Autotransformator	tip ATR8 8A 1/2 h
2	Electromagnetica București	Contactator	16 A
3	Electromagnetica București	Voltmetru Ampermetru	tip VE-4 tip AE-4
4	C.C.P.A.S. Acad. R.S.R.	Termoregulator electronic	Domeniu 50—550°C putere de ieșire 750w
7	Electromagnetica București	Releu intermediu	tip RI-3/220 V
10	Automatica București	Milivoltmetru regulator cu testare	tip ETM-10/A11
11	Electrotehnica București	Transformator 220/24 V	60 VA; 2,5 A
14	MAW-R.D.G.	Milivoltmetru electronic; înregistrator	tip eK BT1EN domeniu 0—2 mV
15	C.C.P.A.S. Acad. R.S.R.	Pompă de alimentare	tip 1065

Releul (7) al pompei de alimentare (15) oprește alimentarea reactorului cu materie primă la un anumit nivel, potrivit inițial.

Termoregulatorul (4) permite reglarea temperaturii cuptorului (8) în intervalul 50—550°C cu o precizie de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Elementul sensibil al termoregulatorului este o termorezistență de platină de 100 Ω , înfășurată pe mică. Termorezistența face parte dintr-o punte (5) alimentată în curent alternativ. Semnalul de dezechilibru al punții este amplificat de amplificatorul (6) și comandă releul (7) al termoregulatorului. Rezistența de încălzire a cuptorului (8) este realizată din sîrmă Kanthal cu diametrul 0,3 mm avînd rezistența de 15 Ω/m , și o lungime de 4,6 m. Puterea absorbită de rezistență în regim de lucru este de 650 w.

Cuptorul preîncălzitorului (9) este realizat dintr-o rezistență de nichelină de 110Ω cu diametrul $0,3 \text{ mm}$. Temperatura dată de acest cuptor este reglată cu ajutorul unui milivoltmetru regulator cu testare (10). Reglarea se realizează cu un sistem mecanic care la depășirea temperaturii stabilite acționează un întrerupător cu mercur. Domeniul de funcționare al milivoltmetrului utilizat este de $20\text{--}300^\circ\text{C}$.

Transformatorul de coborire (11) permite alimentarea dispozitivului de comandă al termocuplelor mobile (12) și al selectorului (13). *Sistemul de control și măsură.* Toate termocuplele utilizate în instalație sînt termocuple de fier-constantan, confecționate de noi din sîrmă de fier de $0,3 \text{ mm}$ și sîrmă de constantan de $0,3 \text{ mm}$. Sudurile reci ale termocuplelor sînt ținute la temperatura camerei. Am utilizat aceste termocuple deoarece sînt mai puțin pretențioase și au o forță termoelectrică relativ mare cca. $0,056 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Pentru a proteja firele termocuplelor de oxidare, acestea sînt introduse în teci de pirolan de 4 mm diametrul cu două orificii. Etalonarea termocuplelor s-a realizat printr-o metodă cunoscută de comparare cu un termocuplu etalon într-un montaj potențiomtric.

Dispozitivul de comandă (12) permite deplasarea termocuplelor mobile într-un plan vertical și înregistrarea poziției lor cu un sistem de semnalizare optic.

Tensiunea termoelectrică dată de fiecare termocuplu este selectată de selectorul (13) și înregistrată cu ajutorul unui milivoltmetru electronic înregistrator (14), prin intermediul unui atenuator în trepte. Deoarece legăturile între termocuple și milivoltmetrul electronic sînt destul de lungi se utilizează cabluri ecranate care evită deformarea semnalului dat de termocuple.

CONCLUZII.

Considerăm că instalația construită, permite efectuarea unor studii asupra reacțiilor catalitice pe catalizatori solizi în condiții variate, de lucru, atît din punct de vedere al temperaturilor cît și din punct de vedere al celorlalți parametrii variabili ai reactorului și ai reacției. De asemenea instalația permite efectuarea unor studii de transfer de căldură și de masă, prin posibilitatea obținerii unor profile de temperatură ale stratului de catalizator precum și ale reactorului.

LISTA SIMBOLURILOR

C_i — concentrația molară a componentului i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

C_p — căldura specifică la presiune constantă ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$).

C_{total} — concentrația molară totală a gazului ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

d — diametrul granulei de catalizator $d = \frac{6V}{S}$ (cm).

D — difuzia efectivă ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

h — coeficientul de transfer termic ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$).

ΔH — entalpia reacției $\sum \nu_i A_i = 0$ ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$\bar{j}_i$ — fluxul molar al componentului i pe unitatea de suprafață ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

q — fluxul de căldură pe unitatea de suprafață ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

R — viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

S — suprafața externă a granulei de catalizator (cm^2).

T — temperatura absolută ($^{\circ}\text{K}$).

v — viteza de curgere (cm.s^{-1}).

V — volumul granulei de catalizator (cm^3).

X_i — fracția molară a componentului i

ρ — densitatea (g.cm^{-3}).

τ — timpul (s).

λ — conductibilitatea termică ($\text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

ω — suprafața de transfer a unității de volum (cm^{-1}).

ν_i — coeficienți stoechiometrici $\nu_i > 0$ pentru produși
 $\nu_i < 0$ pentru reactanți

δ — diametrul reactorului (cm).

semnificația indicilor utilizați:

(s) — la suprafața granulei de catalizator

(c) — în interiorul granulei de catalizator.

(g) — în curentul de gaz.

(p) — în peretele reactorului.

(gp) — de la gaz la peretele reactorului.

1 martie 1969

Facultatea de chimie
 Catedra de tehnologie chimică
 Laboratorul de cataliză organică.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Damköhler: *Z. Physik. Chem.*, A193, 16, (1944).
2. G. Wurzbacher: *J. Catalysis*, 5, 476, (1966).
3. F. S. Karn, J. F. Shultz și R. P. Andreson: *Ind. Eng. Chem.-Proc. Design. Develop.*, 4, 266, (1965).
4. H. Tramposch, R. Papirno și G. Gerard: *A.S.T.M. — Buletin*, 238, 41, (1959).
5. A. Popescu, A. Szabo și I. V. Nicolescu: *Rev. Chim. (București)*, 17, 602, (1966).
6. A. Popescu, A. Szabo și A. Ionescu: *Anal. Univ. București. Ser. St. Nat. Chimie*, 16, nr. 2, 33, (1967).
7. A. Popescu, A. Szabo, A. Ionescu și A. Stănculescu: *Anal. Univ. București. Ser. St. Nat. Chimie*, 16, nr. 2, 9, (1967).
8. W. H. Mc Adams: „Heat Transmission“ 2nd Ed. New-York, McGraw-Hill, 1942.

МИКРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОФИЛОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе описывается лабораторная установка построенная в основном с местными деталями. Эта установка способствует вестороннему изучению каталитических реакций

Установка дает возможности применять обычные химические тесты разных твердых катализаторов в условиях изменяющихся параметров (температуры, скорости подоча реактантов, типа реактантов и т.д.), а также изучения переноса тепла и массы благодаря возможности получения температурного профиля слоя катализатора и реактора Благодаря введенным автоматизациями урегулировка и контроль установки очень удобны и эффективны.

THE MICROCATALYTICAL APPARATUS FOR STUDIES OF THE TEMPERATURE PROFILES

ABSTRACT

In this present work a laboratory instalation is described, made up by self maded devices with one can undergo all kinds of studies concerning catalytical reactions. With this instalation one can seek common chemical testes of the different solid catalysts in respect with some variable parameters (temperature, speed rate of the reactants, a.s.o) as well as studies concerning of mass and heat transfer by means of obtaining the temperature shapes of the catalyst layer and of the reactor. By the automatic devices introduced in the instalation the accurarcy of the whole system is on the higher level concerning the control and the adjustement of the apparatus.



Redactor: STEFANIA BARBU

Tehnoredactor: MIHAIL GEORGESCU

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
CHIMIE

Anul XVIII — nr. 2 — 1969

